

# Studie über Energie producirende chemische Processe.

Von F. Wald.

(Aus dem chemischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule zu Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

Es ist bekannt, dass eine Reihe chemischer, mit grosser Energieproduction verbundener Processe erst unter dem Einflusse äusserer Einwirkungen, z. B. der Temperaturerhöhung, des Lichtes etc. stattfinden kann; es genügt also gewöhnlich die chemische Affinität allein nicht, um einen chemischen Vorgang zu Stande zu bringen.

Zur Erklärung dieser Thatsache pflegt man anzunehmen, dass die Ätherhüllen der Moleküle die hinreichende Näherung der Atome verhindern, und dadurch unter normalen Umständen gewisse chemische Processe unmöglich machen.

Es ist immerhin bedenklich, den Ätherhüllen eine so grosse Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben; nimmt man aber diese Erklärung an, dann vermag man sich allerdings Rechenschaft zu geben, warum sich etwa Schwefeldioxyd nicht direct an der Luft oxydirt; wie soll aber erklärt werden, dass gerade bei den gewöhnlichsten Vorgängen, den Wechselersetzungen der Salze etc., bei welchen die freiwerdende Wärmemenge sehr klein ist, die Ätherhüllen gar kein Hinderniss bieten? Auch käme man leicht in die Lage, bald die Ätherhülle eines Moleküles als sehr fest anzunehmen, weil es sich mit einem anderen nur sehr schwer umsetzt, bald aber dieselbe als sehr lose annehmen zu müssen, weil dasselbe Molekül mit einem dritten ohne Schwierigkeit einen chemischen Process durchmacht.

Es ist daher diese Erklärung nicht consequent durchführbar, und der Versuch berechtigt, eine neue aufzustellen. Ehe ich aber dies unternehme, muss ich Einiges vorausschicken; ich lege dabei meinen Betrachtungen die Anschauung von Clausius zu Grunde.

Mehrere Forscher sind zur Annahme gelangt, dass die Moleküle nur einen kleinen Antheil an der Raumerfüllung irgend eines Körpers haben, dass also die Dimensionen der Moleküle im Vergleiche zu ihren mittleren Abständen ziemlich klein sind. Insbesondere gilt dies von den Molekülen der Gase, deren mittlere Abstände etwa 10—12mal grösser sind als jener der festen und flüssigen Körper; so vergrössert sich das Volumen des Wassers bei der Verdampfung etwa 1700mal, daher wachsen die mittleren Entfernungen der Wassermoleküle im Verhältniss  $\sqrt[3]{1} : \sqrt[3]{1700}$  oder circa 1 : 12.

Weiter nimmt man allgemein an, dass die chemischen Wechselwirkungen nur bei dem unmittelbaren Zusammenstosse der Moleküle stattfinden. Nun werden aber besonders in irgend einem Gase selten mehr als zwei oder drei Moleküle zusammenstossen, weil die mittleren Molekularabstände ziemlich gross sind, und daher im Falle eines Zusammentreffens zweier oder dreier Moleküle es immer viel wahrscheinlicher ist, dass ein viertes oder fünftes an ihnen vorbeigehen wird, als dass es ebenfalls in solche Nähe kommen sollte, um irgendwie mit ihnen eine Wechselwirkung einzugehen.

Es ist eben gar kein Grund vorhanden, dass sich die Moleküle an einer Stelle derart anhäufen, und dafür an anderen Stellen grosse Lücken übrig lassen. In geringerem Grade gilt dieses auch von den Molekülen fester und flüssiger Körper.

In Gasen sind also unter gewöhnlichen Umständen solche Processe wie  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  oder  $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$  schon an und für sich wenig wahrscheinlich, und, wie noch gezeigt werden soll, ohne äussere Einwirkungen geradezu unmöglich. Weiter folgt aus dieser Darstellung, dass allgemein jene chemischen Processe langsamer stattfinden werden, welche eine grössere Anzahl Moleküle erfordern, denn die grössere Anzahl derselben findet sich seltener zusammen.

Auch ist klar, dass der Schauplatz einer chemischen Umsetzung sehr klein ist, dass also die Atome, welche sich an dem chemischen Vorgange betheiligen, nur sehr kleine Wege zu machen haben; aber selbst auf diesen verschwindend kleinen Wegen erhalten sie oft einen ausserordentlich grossen Zuwachs an lebendiger Kraft. So wird z. B. bei der Bildung eines

Wassermoleküls eine Wärmemenge von rund 68000 Wärmeeinheiten frei, die also genügen würde, um einem Moleküle Wasserstoff die Geschwindigkeit von 17.000 Meter zu ertheilen. Ohne Zweifel erhalten also die Atome bei einer Umlagerung zu neuen Molekülen oft immense Endgeschwindigkeiten, und legen die kleinen Wege, welche sie zu machen haben, in fast unendlich kleiner Zeit zurück.

Dieser Umstand schliesst aber die Annahme aus, dass mehrere Moleküle, welche gerade in einer chemischen Wechselwirkung stehen, durch die Affinitäten verkettet, gemeinschaftlich irgendwie beträchtliche Wege machen, und dabei mit einer Reihe anderer Moleküle in Stosswirkung gerathen könnten. Alle diese Betrachtungen führen zu dem Schlusse, dass Moleküle, die eben einen Energie producirenden Vorgang durchmachen, nur mit wenigen anderen Molekülen in Berührung kommen, insolange die normalen Verhältnisse nicht durch Temperaturänderungen, mechanische oder elektrische Einwirkungen etc. gestört werden.

Ich glaube nun den Satz aufstellen zu dürfen, dass es zur Beendigung eines chemischen, Energie producirenden Vorganges nothwendig sei, dass ein Theil dieser Energie den eben in Bildung begriffenen Molekülen entzogen werde, und zwar gilt dies in allen Fällen, in welchen die producirte Energie hinreicht, die neuen Moleküle über jene Temperatur zu erhitzen, bei welcher sie erfahrungsgemäss noch bestandsfähig sind.

Kommen z. B. zwei Moleküle Wasserstoff mit einem Moleküle Sauerstoff in hinreichende Nähe, so entstehen zwei Moleküle Wasser; nach dem Gesetze von der Erhaltung der Arbeit reicht aber die producirte Energie gerade aus, diese Moleküle zu zerlegen, und die ursprünglichen Moleküle  $O_2$  und  $2H_2$  mit ihrer ursprünglichen Temperatur etc. herzustellen. Da sie aber die neuen Moleküle weit über ihre Bestandstemperatur bringt, so muss diese Umkehrung des betrachteten Processes auch sofort eintreten, und der ganze Vorgang entzieht sich der Wahrnehmung.

Soll nun diese Umkehrung verhindert werden, so ist es nothwendig, den Atomen der neuen Verbindungen im Momente ihrer Vereinigung so viel Energie zu entziehen, dass der Rest derselben die Temperatur der neuen Moleküle wenigstens nicht über die obere Grenze der Dissociationstemperatur bringen kann.

Das natürlichste Mittel hiezu ist, die neuen Moleküle mit Hilfe anderer entsprechend abzukühlen; dazu ist aber das Zusammenreffen einer grösseren Zahl von Molekülen nothwendig, welches unter gewöhnlichen Umständen nicht zu erwarten ist. So lange aber diese Zahl nicht gegeben ist, ist auch die endgiltige Verbindung, die Wahrnehmung des chemischen Processes unmöglich.

Ich will hier ausdrücklich hervorheben, dass nicht angenommen werden kann, dass etwa einige wenige, abkühlende Moleküle das Bestehen der eben entstandenen Verbindungen dadurch sichern könnten, dass sie denselben successive Energie entziehen, sie den sonst vorhandenen Molekülen mittheilen, zurückkehren, wieder Energie aufnehmen würden etc; es ist dies mit Rücksicht auf die ausserordentlich kurze Dauer der chemischen Umlagerung und des Rückgängigwerdens derselben unstatthaft; diese Dauer ist weit kürzer als die Zeit, welcher die abkühlenden Moleküle zu jenen Wegen bedürfen würden.

Welche Folgen hat aber eine theilweise, wenn auch ungenügende Abkühlung der neuen Verbindungen durch zufällig hinzugekommene, andere Moleküle? Die Rückbildung der ursprünglichen Bestandtheile (z. B.  $O_2$  und  $2H_2$ ) wird dadurch nicht verhindert werden, aber die rückgebildeten Moleküle werden eine entsprechend niedere Temperatur besitzen. Stossen sie daher im Verlaufe der nächsten Zeit mit irgend einem anderen Moleküle zusammen, so werden sie ihm Energie entziehen; andererseits werden aber jene Moleküle, welche früher die Energie aufnahmen, den übrigen Molekülen Energie mittheilen, und daher wird sich auch dieser Vorgang einer Beobachtung durch das Thermometer entziehen.

Ich glaube hiemit gezeigt zu haben, dass es nicht nothwendig ist, den Ätherhüllen der Moleküle irgend welche besondere Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben.

Es mögen nun einige chemische Prozesse näher untersucht werden. Dabei mögen die zur Beendigung eines Processes nöthigen Energie aufnehmenden Moleküle kurzweg „Abkühlungsmoleküle“ genannt werden.

In einem Gemenge von Wasserstoff mit Luft oder Sauerstoff soll die Bildung des Wassers zu Stande kommen. Als Abkühlungsmoleküle sollen die der gegebenen Gase in Verwendung kommen.

Da eine etwaige, von den Molekülen während der kurzen Dauer der chemischen Umsetzung verrichtete äussere Arbeit nur verschwindend klein sein kann, so setzen wir durchwegs die specifischen Molekularwärmen für constantes Volumen in Rechnung, und zwar für die Elementargase 4,782 (berechnet aus Bunsen's Angabe der specifischen Wärme des Wasserstoffes), für den gebildeten Wasserdampf 6,5178 (mit Benützung derselben Quelle). Als obere Grenztemperatur der Dissociation des Wassers möge 3000°C. gelten.

Der Process  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  liefert  $2 \cdot 68360 = 136720$  Wärmeeinheiten, sofern Wasserstoff und Sauerstoff von 0°C. Wasser von gleicher Temperatur liefern. Nach meiner Annahme soll aber höchstens Wasserdampf von 3000°C. gebildet werden, daher muss von obiger Zahl der ganze Wärmebetrag subtrahirt werden, welchen Wasser von 0°C. aufnehmen muss, um in Dampf von 3000°C. zu übergehen. Es sind dies 3600 Wärmeeinheiten für die Erhitzung auf 100°C., weiter 19318 für die Verdampfung (36.536,6) und endlich 218902 W. E. ( $26,5178 \cdot 2900$ ) für die Erhitzung des Dampfes um weitere 2900°C. Der Rest 76006 W. E. soll  $x$  Moleküle, deren specifische Molekularwärme 4,782 beträgt, um 3000°C. erhitzen, daher  $x$ , die Anzahl Abkühlungsmoleküle = 5,3. Die Wasserbildung erfordert also nach meinen Anschauungen ausser den drei unmittelbar in den Process eingreifenden Molekülen noch mindestens 5—6 andere; es wird aber Niemand annehmen, dass sich in einer Gasmasse an irgend einer Stelle (selbst an der Gefässwand) ohne besondere Veranlassung acht bis neun Moleküle anhäufen können.

Noch grössere Zahlen ergeben sich für die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure; es liefert dieser Process mehr Wärme (96960 W. E. für jedes Atom C), es kommen ferner von dieser nicht so beträchtliche Werthe in Abzug, und endlich beginnt die Dissociation von  $\text{CO}_2$  schon bei 1200°, dürfte also jedenfalls ziemlich weit unter 3000°C. beendet sein: daraus erklärt sich aber einfach die schwierige Verbrennbarkeit des Kohlenstoffs im Vergleiche zu Wasserstoff, eine Eigenschaft, die er auch in organischen Verbindungen beibehält.

Führt man die Rechnung für die Oxydation des Schwefeldioxydes durch Sauerstoff, also für den Process  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ ,

so findet man etwa 9—10 Abkühlungsmoleküle (freiwerdende Wärmemenge für ein Molekül  $\text{SO}_3 = 32160$  W. E., Dissociationstemperatur etwa  $1000^\circ\text{C}$ .). Daraus folgt aber ohne Weiteres die Erklärung dafür: *a*) dass Schwefel im Sauerstoff oder an der Luft nie zu  $\text{SO}_3$  verbrennt, denn schon die Verbrennung zu  $\text{SO}_2$  erfordert eine gewisse Zahl von Abkühlungsmolekülen; sollten gar die obigen 11—12 dazukommen, so wäre eine derartige Anhäufung von Molekülen nothwendig, dass kein uns zur Verfügung stehendes Mittel genügt, um dieselbe hervorzubringen; *b*) dass sich  $\text{SO}_2$  mit Sauerstoff nur sehr schwer zu  $\text{SO}_3$  verbindet. Ganz unmöglich ist es aber, Schwefelsäure direct durch einen einzigen Process aus ihren Elementen darzustellen, weil ihre Bildungswärme sehr gross ist ( $192910$  W. E.), die Dissociation derselben in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  aber schon bei etwas mehr als  $300^\circ\text{C}$ . beginnt.

Durch Oxydation des Jods durch Sauerstoff zu  $\text{J}_2\text{O}_5$  könnte eine Wärmemenge von  $44860$  Einheiten pro Molekül frei werden. Da aber dieser Vorgang auch ohne Abkühlungsmoleküle sieben Moleküle erfordern würde ( $2\text{J}_2 + 5\text{O}_2 = 2\text{J}_2\text{O}_5$ ), so ist er wahrscheinlich geradezu unmöglich.

Ähnliches gilt von der Bildung des Wasserstoffdioxydes aus seinen Elementen, wodurch  $45290$  Einheiten frei werden könnten; da aber die Dissociationstemperatur des  $\text{H}_2\text{O}_2$  äusserst niedrig liegt (es zerfällt theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur), so würde der Vorgang  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$  so viel Abkühlungsmoleküle erfordern, dass er dadurch zur Unmöglichkeit wird. Daher kann auch bei der Verbindung von  $\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2$  nie  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen, nicht aber desshalb, weil die Wasserbildung mehr Wärme liefert. Läge die Dissociationstemperatur des  $\text{H}_2\text{O}_2$  eben so hoch oder noch höher als die von  $\text{H}_2\text{O}$ , dann würde bei der Verbrennung des Wasserstoffs wenigstens vorwiegend der erstere Körper entstehen.

Die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen liefert  $26710$  Einheiten; da aber dieser Process schon an und für sich  $4$  Moleküle erfordert, so ist man zur Folgerung berechtigt, dass er (mit Rücksicht auf die ebenfalls erforderlichen Moleküle zur Abkühlung) nur schwierig zu Stande zu bringen sein muss, wie es ja die Erfahrung bestätigt.

Ein weiteres Beispiel liefert die Verbrennung des Ammoniaks, ein Vorgang, welcher (abgesehen von Nebenprocessen) nach dem Schema  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$  vor sich geht. Die freiwerdende Energie beträgt rund 300000 Einheiten (sechsmal 68360 weniger viermal 26710); aber dennoch entzündet sich das Ammoniak nicht von selbst an der Luft oder im Sauerstoff, aus dem Grunde, da sich unter normalen Umständen nicht einmal die sieben direct in den Process eingreifenden Moleküle zusammenfinden, geschweige denn, dass noch Abkühlungsmoleküle hinzukämen.

Dagegen liefert die Umsetzung des Ammoniaks mit Chlor ( $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + \text{N}_2$ ) nur etwa 78600 Einheiten (sechsmal 22000 E. für das gebildete Salzsäuregas weniger zweimal 26700 E. für die Zerlegung des Ammoniaks), also kaum etwas mehr als ein Viertel jener Wärmemenge, die bei der Verbrennung desselben Gases im Sauerstoff frei wird. Folglich muss dieser Process viel leichter stattfinden als der letztere: Die Erfahrung zeigt, dass sich ein Tropfen Salmiakgeist im Chlor sofort entzündet.

Endlich mag noch die Umsetzung des Schwefelwasserstoffs mit Sauerstoff näher betrachtet werden. Verwendet man beide Körper im Gaszustande, so liefert der Process 129700 Einheiten (zweimal 68360 für das gebildete Wasser weniger zweimal 4510 für den zerlegten Schwefelwasserstoff) und verläuft nach dem Schema  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ . Die Temperatur der Producte darf  $3000^\circ\text{C}$ . nicht übersteigen; von obigen 127700 Einheiten hat man wieder die Verdampfungswärme etc. des Wassers im Betrage von 60714 Einheiten, sowie die analogen Werthe für den Schwefel abzuziehen. Gesetzt, dass die Erwärmung des Schwefels auf  $3000^\circ\text{C}$ . 20000 E. in Anspruch nimmt (welcher Werth kaum zu niedrig gegriffen sein dürfte), so bedarf man doch zur Ableitung der übrigen Energie (46318 Einheiten) immer noch drei bis vier  $\text{O}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle; es erfordert also der betrachtete Vorgang im Ganzen sechs bis sieben Moleküle, und ist daher unter normalen Umständen unmöglich. Die Erfahrung lehrt auch, dass sich die trockenen Gase nicht umsetzen.

Ist dagegen der Schwefelwasserstoff im Wasser gelöst, so ist von den obigen 46318 Einheiten noch die Absorptionswärme

zweier  $H_2S$ -Moleküle im Betrage von 9500 Einheiten abzuziehen. Kommen nun noch zwei Abkühlungsmoleküle Wasser in Verwendung, so können sie die ganze noch abzuleitende Wärmemenge von 36818 Einheiten aufnehmen, ohne die Temperatur von  $3000^\circ C$ . zu erreichen. Es zeigt also die Rechnung, dass der Process unter diesen Umständen schon durch fünf oder allenfalls sechs Moleküle zu Ende geführt werden kann; diese Anzahl lässt aber doch vermuthen, dass er nicht momentan stattfinden kann. Diese Resultate stehen aber in vollständiger Übereinstimmung mit den Thatsachen.

## II.

Es wäre nun zu zeigen, durch welche Mittel es möglich ist, jene Prozesse zu ermöglichen, welche unter normalen Umständen an der ungenügenden Anzahl zusammenstossender Moleküle scheitern, d. h. durch welche Mittel man das Zusammentreffen einer hinreichenden Zahl von Molekülen bewirken kann.

In sehr vielen Fällen kann man es schon durch eine Temperaturerhöhung erreichen; die Geschwindigkeit der Moleküle wächst proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, dagegen wachsen besonders bei festen und flüssigen Körpern die mittleren Molekulardistanzen viel langsamer, und darum steigt mit der Temperatur auch die Zahl zusammenstossender Moleküle. Desshalb besteht für Phosphor, Schwefel etc. eine gewisse Entzündungstemperatur. Indessen genügt die so bewirkte Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle für manche Prozesse nicht; man kommt aber zum Ziele, wenn man eine hinreichende, plötzliche Temperaturdifferenz benachbarter Schichten eintreten lässt. Die erwärmten Moleküle suchen sich von einander zu entfernen, drängen die Moleküle der kälteren Schichten zusammen, und so kommt leichter ein Zusammentreffen mehrerer Moleküle zu Stande. Es vermögen daher gewisse Körper, wie Wasserstoffhyperoxyd oder Stickstoffpentoxyd, nur dann zu explodiren, wenn man sie so rasch erwärmt, dass benachbarte Schichten derselben grössere Temperaturunterschiede zeigen, im entgegengesetzten Falle zersetzen sich diese Körper nur langsam. Besonders gilt aber dies von Gasgemischen, die ja einen hohen Ausdehnungscoefficienten haben, und bei welchen es oft darauf

ankommt, die Zahl der zusammenstossenden Moleküle mindestens zu verdoppeln, wie z. B. für die Bildung des Wassers. Auch hierin stimmt meine Theorie mit den Thatsachen; H. Davy und Grotthus versuchten Knallgas durch gleichmässiges, langsames Erhitzen bis beinahe zur Rothgluth zur Explosion zu bringen; diese trat aber nicht ein, sondern es bildete sich innerhalb einer oder mehrerer Minuten langsam Wasser (dabei wirkten wahrscheinlich die Glaswände als „Contactsubstanz“).

Für das Begünstigen chemischer Vorgänge durch grosse Temperaturdifferenzen spricht übrigens noch ein wesentliches Moment. Mit der blossen Temperaturerhöhung geht nämlich immer eine Arbeitsleistung in den gegebenen Molekülen vor sich; diese erleichtert zwar jenen Atomen, welche die neuen Verbindungen zu bilden streben, die Arbeit des Zerreiessens der ursprünglichen Verbindungen, aber eben desshalb bleibt mehr an abzuleitender Energie übrig, was ein Mehrerforderniss an Abkühlungsmolekülen zur Folge hat; andererseits steigt auch die Temperatur jener Moleküle, welche in die Lage kommen, als Abkühlungsmoleküle zu wirken, sie können dann weniger Wärme aufnehmen, und es muss auch aus diesem Grunde die Zahl der nothwendigen Abkühlungsmoleküle (und zwar weitaus rascher) mit der Temperatur steigen. Findet aber die Verbindung an der Grenze zweier ungleich warmer Schichten statt, dann hat wenigstens die Hälfte der Abkühlungsmoleküle die niedere Temperatur, kann daher mehr Wärme aufnehmen, und der Process erfordert weniger Abkühlungsmoleküle, kann also leichter hervorgerufen werden.

Aber auch durch mechanische Mittel, z. B. durch Schlag, Druck oder Reibung, kann man die Moleküle derart zusammendrängen, dass sie in grösserer Zahl zusammentreffen; hat dann der Process in einer Schichte stattgefunden, so leistet die entstandene Temperaturänderung das Übrige. Manche Körper explodiren sogar, wenn eine Schallwelle von grosser Intensität auf sie einwirkt. Dabei zeigt sich ein merkwürdiger Unterschied zwischen der Wirkungsfähigkeit hoher und tiefer Töne. Jodstickstoff explodirt z. B. nur durch Töne, die mindestens 60 Schwingungen in der Secunde repräsentiren; aber gerade dieser Unterschied lässt sich nach meinen Anschauungen sehr leicht erklären,

während die gewöhnliche Erklärung solcher Einwirkungen durch die Arbeitsleistung der zugeführten Energie für diese Erscheinung kaum einen Grund anzugeben vermag. Es hängt nämlich die Zahl zusammenstossender Moleküle wesentlich davon ab, ob nahezu gleich dichte Schichten aneinander stossen, oder ob die benachbarten Schichten grosse Dichtenunterschiede zeigen. Da ein Dichtenunterschied ähnlich wirkt, wie eine Temperaturdifferenz, so wird natürlich die Wirkung im letzteren Falle ungleich günstiger sein. Da nun hohe Töne viel kürzere Wellen erregen, als tiefe, so werden die nächst benachbarten Schichten des beeinflussten Körpers viel grössere Unterschiede der Dichte zeigen, wenn sie ein hoher Ton trifft, als wenn sie durch einen tiefen afficirt werden; daher wird auch eine kürzere Schallwelle besser wirken als eine intensivere, aber längere Welle.

Auch eine Verdichtung der umsetzungsfähigen Masse kann das Zusammenstossen der nöthigen Anzahl Moleküle bewirken; doch gestattet meine Ansicht den Schluss, dass es besonders in Gasmassen weniger auf eine langsame Verkleinerung des Volumens, als vielmehr auf das plötzliche Hervorrufen grosser Dichtenunterschiede in benachbarten Schichten ankommen wird. Dieses Resultat stimmt auch mit der Erfahrung; Delaroche und Degen versuchten Knallgas durch langsames Verdichten auf 50, beziehungsweise auf 150 Atmosphären zur Explosion zu bringen, ohne dass es ihnen gelungen wäre.

Ich zeigte, dass jede Temperaturerhöhung eine Steigerung des Bedarfes an Abkühlungsmolekülen mit sich bringt; da man nun das Zusammentreffen der nöthigen Zahl Moleküle mittelst mechanischer Einwirkungen ohne besonders grosse Temperaturerhöhung erreichen kann, so ist klar, dass diese Einwirkungen oft leichter zum Ziele führen können als Temperaturerhöhung; es kann also eine gewisse Energie als Schlag eine Explosion verursachen, während sie als Wärme ganz ohne Wirkung bleibt. Man kann z. B. Schwefel- oder Selenstickstoff bis auf 200° C. erhitzen, ehe er explodirt, wogegen die geringste Reibung, ein Druck oder sogar blosser Berührung die Explosion verursacht. Ebenso verpufft reines Phosphin  $\text{PH}_3$  mit  $\text{O}_2$  erst in Folge einer Erhitzung über 100° C., dagegen schon in Folge der geringen Reibung eines Glasstöpsels im Halse einer Flasche.

Flüssiges Chlormonoxyd explodirt, wenn man es in eine andere Glasröhre umgissen will, oder wenn man jene, in welcher es sich befindet, mit einer Feile ritzt (Roscoe). Ein Tropfen Chlortrioxyd zerschmettert nach Brandau ein Becherglas, wenn es von einer Höhe von 20 Cm. in dasselbe hineinfällt.

Viele dieser Erscheinungen vermag indess die gewöhnliche Anschauung eben so gut zu erklären, sie lässt uns aber im Stiche, sobald es sich um die Einleitung eines chemischen Processes durch Entziehen von Energie handelt. Thatsächlich kann man Phosphin mit Sauerstoff gemengt zur Explosion bringen, wenn man eine Druckverminderung eintreten lässt. Man kann diese derart bewirken, dass man eine Toricelli'sche Röhre, welche das Gemenge enthält, aus der schiefen Lage in eine vertikale bringt.

Nach meiner Ansicht reicht es zur Explosion einer Gasmasse hin, wenn man eine hinreichende Stauung der Moleküle bewirkt, welche das Zusammentreffen der nothwendigen Zahl von Molekülen zur Folge hat. Ist man im Stande, diese Stauung durch Ableitung von Energie hervorzurufen, so ist dies sogar vortheilhafter, weil dann auch die Temperatur der Abkühlungsmoleküle sinkt, man also einer geringeren Zahl derselben bedarf.

Beachtet man nun die Molekulargewichte beider Körper ( $O_2 = 31.92$  und  $PH_3 = 33.96$ ), so findet man, dass sie wenig von einander abweichen; daher müssen auch ihre mittleren Molekulargeschwindigkeiten nahezu ganz gleich sein. Vermindert man also den Druck, der auf dem Glase lastet, so werden alle Moleküle, mögen sie  $O_2$  oder  $PH_3$  sein, mit nahezu gleicher Geschwindigkeit der wegbewegten Wand nacheilen, und sie gleichzeitig einholen; sie müssen nun einen Theil ihrer Geschwindigkeit an die Wand abgeben (ihre Temperatur sinkt, indem sie die Wand fortbewegen helfen) und so werden sie bei ihrer langsameren Rückbewegung mit den übrigen Molekülen, die noch der Wand nacheilen, nothwendigerweise in die erforderliche Stauung gerathen.

Wollte man denselben Versuch mit einem anderen Gasgemenge anstellen, dessen Moleküle wegen der grösseren Gewichtsdivergenz auch grössere Unterschiede in den Geschwindigkeiten zeigen, so wird die Stauung zu schwach sein. In einem Gemenge von Sauerstoff mit Wasserstoff werden die Moleküle des letzteren

Gases den Sauerstoffmolekülen weit vorausseilen, und ehe diese nachkommen, wird die Stauung der Wasserstoffmoleküle ganz vorbei sein.

Ich will noch Einiges über die Grösse der Flammen beifügen, und zeigen, dass auch in diesem Punkte meine Anschauungen den Thatsachen besser entsprechen, als die gewöhnlichen Ansichten. Man vermag an der Hand der gewöhnlichen Theorie für die verschiedenen Grössen zweier Flammen keinen anderen Grund anzugeben, als dass das eine Gas mehr, das andere weniger von dem die Verbrennung unterhaltenden Gase braucht und umgekehrt. Aber als Beweis, dass diese Erklärung nicht genügt, will ich folgende Thatsachen (nach dem Handbuche von Gmelin-Kraut) anführen: Wasserstoff gibt in Sauerstoff eine viel kleinere Flamme als ölbildendes Gas (1 Mass  $H_2$  braucht  $\frac{1}{2}$  Mass  $O_2$ , ölbildendes Gas braucht 3 Mass  $O_2$  zur Verbrennung). Die Flamme des Wasserstoffes im Sauerstoff ist kleiner als in der Luft, aber es zeigt sich die Ausnahme, dass das Wasserstoffgas in der Luft eine kleinere Flamme gibt als im Chlor oder Stickoxydulgas, wobei 1 Mass Wasserstoff 2.4 Mass Luft und nur 1 Mass Chlor oder Stickoxydulgas braucht.

Diese Erscheinungen erklären sich sehr einfach, wenn man bedenkt, dass zu den betrachteten Processen viel mehr Moleküle nothwendig sind, als man gewöhnlich annimmt. Es braucht ein Molekül ölbildendes Gas  $C_2H_4$  nicht nur mehr Sauerstoffmoleküle zur Verbindung, sondern auch mehr Abkühlungsmoleküle als der Wasserstoff; es liefert nämlich weitaus mehr Wärme (334800 E. gegenüber 68360 E. als Verbrennungswärme des Wasserstoffes), muss also nothwendigerweise eine grössere Flamme liefern. Die Flamme des Wasserstoffes in der Luft muss nothwendigerweise grösser sein als die im Sauerstoff, denn sobald im Sauerstoff  $2H_2$  mit der entsprechenden Zahl anderer ( $H_2$  oder  $O_2$ ) Moleküle zusammentrifft, kann das erste beste Sauerstoffmolekül zur Verbindung dienen; in der Luft sind aber auf je ein  $O_2$  etwa  $4N_2$  vorhanden, und daher wird sehr oft das günstige Zusammentreffen der Moleküle erfolglos bleiben, weil der Wasserstoff nicht rasch genug Sauerstoff in der Nähe findet.

Verbrennt aber Wasserstoff im Stickoxydulgas, so liefert ein Molekül davon nicht mehr 68360 E., sondern um 18000 mehr,

welche durch das Zerfallen von  $N_2O$  in  $N_2$  und O frei werden; daher bedarf der Process  $H_2 + N_2O = H_2O + N_2$  für ein Molekül gebildeten Wassers zwei Moleküle zur Abkühlung mehr, als die Verbrennung im Sauerstoff. Bei dieser entstehen aber immer zwei Moleküle  $H_2O$  auf einmal, während durch die Verbrennung in  $N_2O$  nur immer eines gebildet wird; soll daher eine bestimmte Zahl von Wasserstoffmolekülen in  $N_2O$  verbrennen, so muss doppelt so oft das günstige Zusammentreffen einer genügenden Zahl Moleküle eintreten; daher muss die Flamme von  $H_2$  in  $N_2O$  grösser sein als in  $O_2$ .

Auch die abnorme Grösse der Wasserstoffflamme im Chlor erklärt sich aus dem Umstande, dass zu dieser Verbrennung eine grössere Zahl von Abkühlungsmolekülen nothwendig ist; da ferner diese Flamme keine so hohe Temperatur besitzt, wie jene des Knallgases ist, so findet sich auch diese Zahl seltener zusammen.

Es scheint, dass sich nach den hier entwickelten Grundsätzen auch das Entleuchten der Gasflammen durch Einleitung anderer Gase wird besser erklären lassen. Der Grund für die unvollständige Verbrennung des Gases im leuchtenden Theile der Flamme wäre der Mangel an Abkühlungsmolekülen von hinreichend niedriger Temperatur; jedes in diesen Theil der Flamme eindringende Luftmolekül muss nämlich durch den äusseren Saum der Flamme gehen, und nimmt dabei eine hohe Temperatur an, daher können dann im inneren Theile nur Prozesse stattfinden, die wenig Wärme liefern, also nur unvollständige Verbrennungen. Mengt man aber das Leuchtgas mit einem anderen Gase, dann fällt dieser Grund weg, und das Leuchten hat ein Ende. Wenigstens spricht für diese Erklärung der Umstand, dass Wibbel mehr Sauerstoff einleiten musste, als zur Verbrennung der leuchtenden Theilchen nothwendig war. Nebenbei bemerkt, gelang es mir auch, durch einen entsprechend geformten Platindrath die Entleuchtung einer kleinen Flamme zu bewirken; sobald der Draht erglühte, begann das Leuchten wieder.

Die Ausführungen im Eingange dieser Abhandlung lassen erkennen, dass doch zeitweilig in einem Körper oder an dessen Berührungsstellen mit einem anderen, das Zusammentreffen der zu irgend einem Prozesse genügenden Zahl von Molekülen eintreten

kann; daher können diese Processe (Oxydationen, Fäulniss etc.) langsam vor sich gehen, ohne dass eine äussere Veranlassung dazu vorhanden wäre. Da hierbei immer Wärme frei wird, so kann sich die Zahl zusammenstossender Moleküle steigern, und eine Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Ein Process kann natürlich auch dadurch ermöglicht werden, dass ein bereits stattfindender chemischer Vorgang durch Wärme-production das Zusammentreffen der nöthigen Zahl von Molekülen bewirkt; auf diese Art pflanzen sich z. B. Verbrennungen fort. Ähnlich erklärt sich die Selbstentzündung des Natriums im feuchten Chlorgase; im trockenen Chlor entzündet es sich erst bei 200°C. Ohne Zweifel findet hierbei zuerst folgender Process statt:  $\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHO} + \text{H}_2$ . Dieser ist erfahrungsgemäss schon bei gewöhnlicher Temperatur möglich (er liefert bloss etwa 67000 Einheiten, gegenüber den  $2 \cdot 97690 = 195380$  Einheiten des Processes  $\text{Na}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ ; die in Betracht kommenden Dissociationstemperaturen von NaHO und NaCl sind wenigstens nicht so sehr verschieden, um das für NaHO günstige Verhältniss der producirten Wärmemengen zu paralysiren — somit stimmt auch hier meine Ansicht mit den Thatsachen; der erstere Vorgang ist sehr gut bei Temperaturen möglich, bei welchen der zweite noch nicht eintreten kann). Die bei diesem Vorgange freiwerdende Wärmemenge erhitzt das Natrium so weit, dass auch für den zweiten Vorgang genug Moleküle zusammentreffen, daher die Verbrennung auch eintritt.

Ich zeigte, dass in dem Falle, als zu einem Processe nicht genug Abkühlungsmoleküle vorhanden sind, diese zwar Wärme aufnehmen, aber die Rückbildung der ursprünglichen Verbindungen nicht hindern können, dass aber die rückgebildeten Moleküle eine entsprechend niedere Temperatur annehmen. Dadurch ist aber eine Temperaturdifferenz gegeben, welche nach dem Vorangehenden eine Vergrösserung der Zahl zusammenstossender Moleküle zur Folge haben wird; sie wird um so grösser sein, je mehr Energie der Process entwickeln kann, und kann selbst genügen, diesen Process zu ermöglichen, d. h. ein Process kann das Zusammentreffen der nöthigen Zahl Moleküle selbst bewirken. Hieraus erklärt sich dann die Erscheinung, dass viele Processe mit sehr grosser Energieproduction, ebenso leicht aber mit

Verbrennung oder Explosion eintreten, wie Vorgänge mit sehr kleiner Energieentwicklung.

Ein hierher gehöriges Beispiel scheint die Verbrennung des Silicomethans  $\text{SiH}_4$  zu sein. Zahlen über die Verbrennungswärme dieses Körpers stehen mir zwar nicht zur Verfügung, aber man bekommt eine ungefähre Vorstellung von derselben, wenn man bedenkt, dass die von Si über 219000 Einheiten, die von  $\text{H}_4$  über 136000 Einheiten beträgt. Kommt nun dieser Körper im reinen Zustande in Berührung mit Luft, so erhöht er die Zahl zusammenstossender Moleküle; unterstützt man diese Wirkung durch eine geringe Temperaturerhöhung (z. B. durch Einführung einer heissen Messerklinge), so tritt Explosion ein. Ist aber das Gas mit Wasserstoff gemengt, dann ist selbst dieses nicht nothwendig: die Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt zur Entzündung des freien Wasserstoffs, der selbst wieder den Silicomethan zur Explosion bringt.

Ein anderes Beispiel dieser Art liefert das Chlortrioxyd  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , welches schon durch die blosse Gegenwart leicht oxydirbarer Körper (Phosphor, Arsen etc.) zur Explosion gebracht wird; zum Theile verhält sich auch das Chlormonoxyd in dieser Weise. Beide können durch das Zerfallen in ihre Bestandtheile eine beträchtliche Wärmemenge liefern; stehen sie mit einem der genannten Körper in Berührung, so tritt momentan eine Oxydation mit sehr grosser Energieproduction ein; sie entwickelt nämlich so viel Wärme, als die betreffende (sehr grosse) Verbrennungswärme mehr der Zerfallswärme des Chloroxyds beträgt; auch das freiwerdende Chlor kann momentan in Verbindung eingehen. Wegen Mangels an Abkühlungsmolekülen werden zwar diese Prozesse sofort rückgängig, aber die entstandene Vermehrung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt, um diese Prozesse im nächsten Augenblicke zu ermöglichen, oder es tritt Explosion des Chloroxyds ein.

### III.

Die bisherigen Ausführungen über die Mittel, einen chemischen, viel Energie producirenden Vorgang zu Ende zu führen, bezogen sich nur auf die Hervorbringung der Zusammenstösse einer gentgenden Zahl von Molekülen. Doch hat man noch ein

Mittel zur Verfügung: Man kann die producirte Energie statt in Wärme in chemische Arbeit oder einen galvanischen Strom umsetzen, und so einen Theil oder alle Abkühlungsmoleküle entbehrlich machen.

Um das erstere zu bewirken, braucht man nur neben dem productiven Hauptprocesse einen consumirenden Nebenprocess verlaufen zu lassen; man kommt so zu der Folgerung, dass ebenso wie ein producirender Hauptprocess Bedingung für die Möglichkeit eines consumirenden Nebenprocesses sein kann, auch umgekehrt oft die Einleitung eines solchen Nebenprocesses Bedingung für die Möglichkeit des Hauptprocesses ist.

Ein Beispiel solcher theilweisen Umwandlung der freiwerdenden Energie in Arbeit bietet die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Trioxyd in den Bleikammern. Ich zeigte, dass der Process  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$  an der Luft oder im Sauerstoff desshalb nicht von selbst eintreten kann, weil er im Ganzen etwa 14 Moleküle erfordern würde. Verwendet man aber statt des freien Sauerstoffs ein Oxydationsmittel, welches den Sauerstoff nur unter Energieaufwand abgibt, so wird die freiwerdende Energie wesentlich kleiner, und ihre Ableitung kann leichter bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Ein derartiges Oxydationsmittel ist das Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$ , welches bei der Reduction zu Stickoxyd  $\text{NO}$  etwa 19100 Einheiten bindet; daher werden bei dem Prozesse  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$  statt 32160 Einheiten nur noch 13060 Einheiten frei. Von dieser nehmen aber das entstandene  $\text{SO}_3$  und  $\text{NO}$  gerade genug auf, dass bei Gegenwart eines einzigen überzähligen Moleküles Wasserdampf die Temperatur  $800^\circ\text{C}$ . nicht überschreitet; es ist also unter diesen Umständen der Process sehr leicht möglich.

Eine andere derartige Erscheinung ist die Verbrennung des krystallisirten Siliciums im Kohlendioxyd, welche schon bei Rothgluth eintritt, während die Verbrennung desselben Körpers im Sauerstoff selbst bei Weissgluth nur oberflächlich und langsam stattfindet. Der letztere Vorgang liefert etwa 219000 Einheiten; bei der Verbrennung im Kohlendioxyd werden dagegen wegen der Reduction von  $2\text{CO}_2$  zu  $2\text{CO}$  nur etwa 85400 Einheiten frei (der consumirende Nebenprocess  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$  erfordert einen Energieaufwand von 133600 Einheiten). Es kann somit die

Verbrennung des Siliciums im  $\text{CO}_2$  rasch und leicht unter solchen Umständen stattfinden, unter welchen die Verbrennung im Sauerstoff gar nicht gelingt.

In derselben Weise erklärt sich die räthselhafte Erscheinung, dass das krystallisirte Silicium von dem Kaliumcarbonat schon bei Temperaturen angegriffen wird, bei welchen es selbst dem schmelzenden Salpeter widersteht; es muss eben dem Kaliumcarbonat den Sauerstoff unter Energieaufwand entreissen, während er ihm vom Salpeter förmlich aufgedrängt wird.

Auch die besprochene Bildung von Natriumhydroxyd durch Zerlegung des Wassers ist ein Beispiel dieser Art; die Auflösung des Wassermoleküls in seine Bestandtheile ist der consumirende Nebenprocess.

Hier gehört wohl auch die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Ammoniak zu Cyan und Wasser in einer Flamme ( $2\text{CO} + 2\text{NH}_3 + \text{O} = \text{C}_2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder vielmehr das Doppelte hievon) Hier wären die Zerlegung von  $4\text{CO}$  und Bildung von  $2\text{C}_2\text{N}_2$  die consumirenden Nebenprocesse (Energieaufwand von 120600 und 164000 Einheiten) zur Ammoniakverbrennung als Hauptprocess, so dass die Oxydation von  $4\text{NH}_3$  nur 15000 bis 20000 Einheiten statt über 300000 liefern würde. Dabei wären gar keine Abkühlungsmoleküle nothwendig; die grosse Zahl der direct in den Process eingreifenden Moleküle kann in einer Flamme sehr gut zusammentreffen, und ist daher von diesem Standpunkte der Process sehr gut möglich.

Es scheint übrigens, dass neben stark Energie producirenden Vorgängen oft von selbst consumirende Nebenprocesse eintreten, und so den Hauptvorgang erleichtern. Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht z. B. bei der Knallgasexplosion immer Salpetersäure; dies wäre freilich ein producirender Vorgang, da aber eine sehr grosse Zahl von Molekülen nothwendig wäre, wenn dieser Körper durch einen einzigen Process entstehen sollte ( $\text{H}_2 + 3\text{O}_2 + \text{N}_2 = 2\text{HNO}_3$ , also 5 Moleküle nebst sehr vielen Abkühlungsmolekülen), so wird man wohl annehmen müssen, dass zuerst Stickoxyde entstehen, aus welchen dann durch einen Secundärprocess Salpetersäure gebildet wird. Da die Bildungswärme der Stickoxyde durchwegs negativ ist, so ist ihre Entstehung ein consumirender Nebenprocess. Ähnlich verhält es sich auch mit

der Bildung des Ammoniumnitrits in der Flamme des Wasserstoffs an der Luft.

Statt die bei einem chemischen Prozesse freiwerdende Energie eine Arbeit verrichten zu lassen, kann man sie auch in einen galvanischen Strom verwandeln; es ist gleichgiltig, ob dieser Strom durch einen besonderen Leiter geht, oder ob er bloss innerhalb der umsetzungsfähigen Masse verläuft. Das letztere findet z. B. bei der beschleunigten Wasserstoffentwicklung aus Zink- und Salz- oder Schwefelsäure statt, wenn unreines Zink verwendet, oder Platin in die Flüssigkeit eingeführt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden ja auch in Bezug auf andere Vorgänge gemacht.

Ein schlagendes Beispiel dieser Art ist aber die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dadurch ein Strom (z. B. ein Polarisationsstrom) erregt werden kann; hier drängt sich förmlich der Gedanke auf, dass die Ableitung der producirtten Energie (als Strom) die Bedingung für die Verbindung beider Gase ist.

Es gibt noch ein Princip zur Ermöglichung jener Processe, welche sehr viele Abkühlungsmoleküle erfordern, und zwar ist es die Zerbröcklung solcher Processe in mehrere einfachere.

Hierher gehört z. B. die Verbrennung der Cellulose, des Talgs, Stearins und anderer hoch zusammengesetzter organischer Substanzen; eine Verbrennung derselben ohne vorherige Zersetzung ist unmöglich, denn sie würde eine solche Zahl von Sauerstoffmolekülen erfordern, dass nicht einmal diese, um so weniger aber noch die erforderliche Zahl Abkühlungsmoleküle zusammenzubringen wären. Ihre Verbrennung ist aber möglich, wenn sie erst in eine Reihe einfacherer Körper zerfallen, deren Oxydation einzeln betrachtet, weitaus weniger Sauerstoff- und Abkühlungsmoleküle erfordert.

Ganz Ähnliches findet bei der Darstellung der Schwefelsäure statt; ich zeigte, warum es unmöglich ist, diesen Körper auf einmal aus seinen Elementen aufzubauen; die Darstellung gelingt aber, wenn man erst  $\text{SO}_2$ , dann  $\text{SO}_3$  und endlich  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$  bildet.

Denkt man sich auch das Wasser aus seinen Elementen dargestellt, so zerfällt die Erzeugung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vier Processe, die einzeln natürlich nur je einen Theil der ganzen Bildungs-

wärme der Schwefelsäure liefern, und deren Endproducte in drei Fällen auch eine höhere Dissociationstemperatur besitzen als die von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist, daher weitaus weniger Abkühlungsmoleküle erfordern; daher sind diese Einzelprocesse möglich, dagegen ein sie alle umfassender Process unmöglich.

Zum Theile kann man auch die Darstellungsweise des Chlors aus Salzsäure hierherrechnen. Statt des Processes  $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$  lässt man z. B. folgende Vorgänge eintreten:

Zweimal den Process  $2\text{HCl} + \text{MgO} = \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$ , und dann  
 Einmal „ „  $2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2$ .

Dabei zerfällt also der ursprüngliche, wenigstens 5 Moleküle erfordernde Process in drei einzelne, die nur je drei Moleküle erfordern.

Dasselbe gilt von dem Deacon'schen Chlorprocesse mit Hilfe von Ziegelsteinen, die zweckmässig mit einem leicht oxydirbaren Metallsalze getränkt werden. Die mit Salzsäuredämpfen bei höherer Temperatur eintretende Luft oxydirt diese Salze (oder den Eisengehalt der Ziegelsteine), die Salzsäure reducirt sie wieder; dabei zerfällt die Oxydation (abgesehen von dem Oxydationsprocesse des Salzes) in zwei einfachere Processe von der Form  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

Endlich kann in einzelnen Fällen das Eintreten eines chemischen Processes zwischen Gasen dadurch ermöglicht werden, dass man sie in Lösung bringt, weil in Flüssigkeiten viel complicirtere Processe möglich sind; da in denselben die mittleren Molekularabstände kleiner sind, ist auch die Zahl der nothwendigen Moleküle leichter zusammenzubringen.

#### IV.

Zur weiteren Bestätigung meiner Ansichten will ich noch folgende Folgerungen aus denselben ziehen, und mit Beispielen belegen:

- a) dass unter zwei analogen Vorgängen jener leichter stattfindet, welcher weniger Energie liefert (NB. wenn die Dissociationstemperaturen der Endproducte nicht derart abweichen, dass die Vergleichung unmöglich wird);
- b) dass innerhalb gewisser Grenzen eine Vergrößerung der bei einem Prozesse freiwerdenden Energie durch einen

producirenden Nebenprocess kein Erleichtern, sondern ein Erschweren des Vorganges zur Folge hat. Erzeugt der Nebenprocess zu viel Energie, so kann freilich das Zusammenreffen der nothwendigen Zahl Moleküle durch den beginnenden Vorgang selbst bewirkt werden und Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Als Belege zu *a*) mögen folgende Zahlenwerthe (Handbuch von Gmelin-Kraut, dem fast alle in dieser Abhandlung benützten Zahlen entnommen sind) angeführt werden:

Silicium	mit O	zu $\text{SiO}_2$	verbrannt,	gibt	219240	Einheiten.
"	"	Cl	" $\text{SiCl}_4$	"	nur	157640
Bor	"	O	" $\text{B}_2\text{O}_3$	"	gibt	158600
"	"	Cl	" $\text{BCl}$	"	nur	104000
Arsen	"	O	" $\text{As}_2\text{O}_5$	"	gibt	219400
"	"	O	" $\text{As}_2\text{O}_3$	"	"	154590
"	"	Cl	" $\text{AsCl}_3$	"	nur	74451
Phosphor	"	O	" $\text{P}_2\text{O}_5$	"	"	356314

Die Verbrennungswärme des Phosphors in Chlor ist mir nicht bekannt, aber gewisse Reactionen des  $\text{PCl}_3$  (besonders mit Wasser) ergeben eine Zahl von ungefähr 100000 Einheiten. Die Verbrennung zu  $\text{PCl}_5$  fällt ausser Betracht, da  $\text{PCl}_5$  schon bei sehr niederen Temperaturen in  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$  zerfällt.

Alle diese Elemente liefern also bei der Verbrennung im Chlor weitaus weniger Wärme als im Sauerstoff, und dennoch entzünden sie sich (wenigstens im amorphen Zustande) im ersteren Gase von selbst.

Überhaupt scheint es, dass die grössere Activität des Chlors im Vergleiche zu Sauerstoff in vielen Fällen darauf beruht, dass viele Chlorverbindungen eine kleinere Bildungswärme besitzen.

Als Belege zu *b*) mögen folgende Beispiele dienen:

Wasserstoff oder Schwefeldioxyd werden unter normalen Umständen vom Sauerstoff nicht oxydirt, weil zu viel Wärme frei wird; nimmt man statt Sauerstoff Ozon, so wird das Übel noch grösser, denn Ozon liefert beim Zerfallen in  $\text{O}_2$  und O selbst noch etwa 29600 Einheiten. Daraus erklärt sich die Erscheinung, dass Ozon weder Wasserstoff noch Schwefeldioxyd oxydiren kann, sofern diese Körper trocken sind; dagegen gelingt die Wasserbildung aus Wasserstoff und Ozon bei Gegenwart von Stickstoff

und anderen oxydirbaren Substanzen (v. Babo), weil dabei consumirende Nebenprocesse (Oxydation) erfolgen. Interessant ist auch der Vergleich des Verhaltens der Stickoxyde  $N_2O$ ,  $NO$  und  $N_2O_5$  gegen Kalium, Phosphor, Schwefel, Kohle etc.

$N_2O$	liefert bei dem Zerfallen in seine Bestandtheile	18000 Cal.
$NO$	„ „ „ „ „ „ „ „	43400 „
$N_2O_5$	„ „ „ „ „ „ „ „	45200 „

Daher wird bei einer Wechselwirkung dieser Oxyde mit den genannten Substanzen die bei der beginnenden Oxydation freiwerdende Energie für je ein Atom aufgenommenen Sauerstoffs grösser, und zwar bei  $N_2O$  und  $NO$  um die ganze Zerfallswärme, bei  $N_2O_5$  um 9040 Einheiten. Im vollen Einklange damit steht auch das Verhalten des Kaliums etc. zu den Stickoxyden: sie entzünden sich in Wechselwirkung mit  $N_2O$  oder  $N_2O_5$  schwieriger als im Sauerstoff; tritt aber Entzündung ein, so brennen sie natürlich viel heftiger. Kalium muss in  $NO$  schon sehr stark erhitzt werden, brennender Schwefel oder eine Kerzenflamme in das Gas eingeführt, verlöschen vollständig, und dasselbe geschieht mit Phosphor, wenn er nicht schon früher an der Luft heftig brannte. Es reichen eben die betreffenden Flammentemperaturen nicht aus, um das Zusammentreffen einer genügenden Zahl von Molekülen zu bewirken.

Auch vermögen die Stickoxyde organische Substanzen nicht zu entzünden, während concentrirte Chlorsäure oder Salpetersäure Papier, Sägespähne etc. zur Entzündung bringen, weil das Zerlegen dieser Säuren einen beträchtlichen Energieaufwand erfordert, also weniger Abkühlungsmoleküle nothwendig sind.

Die hier kurz angedeutete Theorie dürfte wohl kaum genügen alle diesbezüglichen Erscheinungen zu erklären; allein die in vielen Fällen auffallende Übereinstimmung derselben mit den Thatfachen dürfte wohl den Schluss erlauben, dass sie der Wahrheit näher komme als die gewöhnliche Anschauung. Die Anwendung des hier benützten Calküls zur Erklärung anderer molekularer Vorgänge (Überkaltung, Umwandlung der Körper in andere allotrope Zustände etc.) behalte ich mir vor.

---