

die Verbindungen TaF_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaJ_5 . Das Tantalfluorid bildet mit andern Fluoriden Doppelverbindungen, wie das schwer lösliche Kaliumtantalfluorid K_2TaF_7 .

Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Während sowohl bei den Halogenen, als auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die Wertigkeit gegenüber dem Wasserstoff eine andere ist als gegen Sauerstoff, sind Kohlenstoff und Silicium gegen beide Elemente vierwertig.

Kohlenstoff, C.

Atomgewicht 12.

Der Kohlenstoff ist durch die große Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ausgezeichnet, die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist größer als die der kohlenstofffreien Verbindungen aller andern Elemente zusammen. Aus diesem Grunde werden die Kohlenstoffverbindungen besonders behandelt, mit ihrem Studium befaßt sich die sogenannte „organische Chemie“, die ihren Namen daher hat, daß fast alle durch den tierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugten chemischen Verbindungen kohlenstoffhaltig sind. Die Ursache dieses großen Umfangs der Chemie des Kohlenstoffs liegt in der Fähigkeit der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung, einer Eigenschaft, die andere Elemente nur in geringem Maße besitzen, und die bei ihnen nur zu unbeständigen Verbindungen führt. Im Wasserstoffperoxyd sind zwei Sauerstoffatome, im Hydrazin zwei Stickstoffatome miteinander verbunden, die Anzahl der Kohlenstoffatome aber, die in gegenseitige Bindung treten kann, ist eine sehr große und diese Verbindungen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus. Hier sollen nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich denen der andern Elemente anschließen, besprochen werden. Als vierwertiges Element bildet der Kohlenstoff die Verbindungen CO_2 , Kohlendioxyd, CS_2 , Schwefelkohlenstoff, CCl_4 , Tetrachlorkohlenstoff, CH_4 , Methan usw. Nur in einer einzigen Verbindung, dem Kohlenoxyd, CO , tritt er zweiwertig auf. Trotz der großen Zahl seiner Verbindungen, die überall in der belebten Natur verbreitet sind, gehört der Kohlenstoff nicht zu den reichlich vorkommenden Elementen. Aus der S. 15 gegebenen Übersicht über die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente ergibt sich, daß er gegenüber andern Elementen, wie Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Eisen, sehr zurücktritt.

Elementarer Kohlenstoff tritt in verschiedenen allotropen Modifikationen auf. Er findet sich in der Natur in zwei kristallisierten Formen, als Diamant und als Graphit, außerdem kennt man noch den amorphen Kohlenstoff, wie er in unreinem Zustande beim Erhitzen organischer Verbindungen unter Luftabschluß zurückbleibt und rein im Lampenruß vorliegt. Die beiden kristallisierten Formen zeigen die größten physikalischen Verschiedenheiten, Härte, Farbe, Durchsichtigkeit, spezifisches Gewicht, Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität sind bei beiden gänzlich verschieden. Wieder ganz andere Eigenschaften zeigt der amorphe Kohlenstoff. Daß dennoch die drei Substanzen lediglich verschiedene Modifikation desselben Elements sind, geht daraus hervor, daß sie beim Verbrennen dasselbe Produkt,

Kohlendioxyd, liefern. Ferner gelingt es, sie ineinander umzuwandeln. Alle drei lösen sich in geschmolzenem Eisen, aus denen sich Kohlenstoff beim Erkalten in Form von Graphitblättchen, unter gewissen Bedingungen aber auch in sehr kleinen Diamanten ausscheidet. Auch beim Erhitzen unter Luftabschluß gehen sowohl Diamant, als amorphe Kohle in Graphit über. Schmelzbar ist der Kohlenstoff erst bei 3000° , bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens, um bei noch höherer Temperatur in Dampf überzugehen.

Der Diamant, der im regulären System kristallisiert, findet sich nur an wenigen Orten der Erde. Seine Hauptfundstätten sind Brasilien, Südafrika, Ostindien und Borneo. Er hat das spezifische Gewicht 3,5, ist das härteste Mineral, das wir kennen, und besitzt ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen, worauf das ihm eigentümliche „Feuer“ beruht, das seinen Wert als Schmuckstein bedingt. Seine Kristallflächen sind nicht eben, sondern etwas gekrümmt. Er ist meistens farblos und klar durchsichtig, doch finden sich auch Diamanten, die geringe Mengen färbender Beimengungen enthalten. Die natürlich vorkommenden Diamanten sind meistens unansehnlich und gewinnen ihren Glanz und ihr Farbenspiel erst durch das Schleifen, wozu Diamantpulver benutzt wird. Wegen seiner Härte dient er zum Schneiden von Glas und zum Schleifen harter Mineralien. In einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt, verbrennt der Diamant zu Kohlendioxyd, beim Erhitzen unter Luftabschluß verwandelt er sich in Graphit. Er ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität und unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, hingegen löst er sich in geschmolzenem Eisen.

Im Jahre 1893 gelang MOISSAN die künstliche Darstellung sehr kleiner Diamanten durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Gußeisen und sehr schnelles Abkühlen der geschmolzenen Masse. Der Diamant besitzt ein höheres spezifisches Gewicht als Graphit und amorphe Kohle, es läßt sich also nach dem Gesetz, daß Druck die Umwandlung begünstigt, die mit einer Volumenverminderung verbunden ist (S. 119), voraussehen, daß bei der Ausscheidung des festen Kohlenstoffs aus dem flüssigen Eisen unter sehr starkem Druck die Bildung des Diamanten vor der der beiden andern Modifikationen begünstigt sein wird. Das Eisen wurde im elektrischen Ofen geschmolzen, bei etwa 3000° mit amorpher Kohle gesättigt und durch Eingießen in eine durch Wasser gekühlte Form plötzlich abgekühlt, wobei es an der Oberfläche sofort erstarrt, so daß das eingeschlossene flüssige Eisen, das sich beim Erstarren ausdehnt, einem sehr starken Druck ausgesetzt wird. Beim Auflösen der entstandenen Eisenmasse in Säuren hinterblieben mikroskopisch kleine Diamanten.

Der Graphit findet sich als Mineral in blätterigen und dichten Massen in den ältesten Gebirgsformationen, im Granit und Gneis, eingelagert. Künstlich wird er bei der Ausscheidung der im geschmolzenen Eisen gelösten Kohle und beim Erhitzen der beiden andern Modifikationen des Kohlenstoffs bei Luftabschluß gebildet. Er ist grau, glänzend, fettig anzufühlen, weich und abfärbend, sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1,9 und 2,2, er kristallisiert meistens in hexagonalen Formen. Graphit ist ein guter Leiter der Elektrizität und auch Wärme leitet er besser als Diamant. Er dient hauptsächlich zur Herstellung von Bleistiften, die aus gemahlenem Graphit unter

Zusatz von Ton und Ausglühen der zu dünnen Stangen geformten Masse hergestellt wird. In dichtem Zustande ist der Graphit sehr schwer verbrennlich, so daß er zur Herstellung von Schmelztiiegeln benutzt werden kann, die aus einem Gemisch von Graphit und Ton bestehen. Seine gute Leitfähigkeit für Elektrizität wird in der Galvanoplastik benutzt, indem nichtleitende Gegenstände, z. B. Gips- oder Wachsabdrücke, mit Graphit überzogen werden, worauf sie als Elektroden dienen können, auf denen sich Metalle niederschlagen. Ferner dient er zum Schwärzen eiserner Öfen und zur Herstellung von Kohlenstiften für elektrische Bogenlampen. Der Graphit ist die beständigste Form der drei Modifikationen des Kohlenstoffs.

Der amorphe Kohlenstoff kommt in der Natur als Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen vor. Werden organische Verbindungen, die nicht unzerstört flüchtig sind, unter Fernhaltung der Luft erhitzt, so werden sie zersetzt, indem sich die mit dem Kohlenstoff verbundenen Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu flüchtigen Verbindungen, wie Wasser und Ammoniak, vereinigen und entweichen, während der Kohlenstoff in amorphem Zustande zurückbleibt. Man nennt diesen Prozeß zum Unterschiede von der eigentlichen Destillation, bei der sich die erhitzte Substanz aus einer Flüssigkeit unzerstört in Dampf verwandelt, trockne Destillation. Man kennt den amorphen Kohlenstoff in verschiedenen Arten, die sich durch ihre Reinheit, den Grad ihrer Verteilung und andere Eigenschaften unterscheiden. Die wichtigsten Arten sind Ruß, Holzkohle, Knochenkohle und Koks.

Ruß, Fuligo, bildet sich stets bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, wenn der Flamme weniger Sauerstoff zugeführt wird, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich ist. Überall, wo es sich um eine möglichst vollständige Ausnutzung des Brennmaterials zur Wärme- oder Lichterzeugung handelt, muß daher zur Vermeidung der Rußbildung durch reichliche Luftzufuhr für vollständige Verbrennung gesorgt werden. Auch die Abkühlung der Flamme führt zur Rußbildung. Das Leuchten der Flammen kohlenstoffhaltiger Verbindungen beruht darauf, daß Kohlenstoffteilchen vor ihrer Verbrennung ausgeschieden werden und ins Glühen geraten. Werden solche Flammen plötzlich abgekühlt, indem man einen kalten Gegenstand hineinhält, so schlägt sich der Kohlenstoff auf ihm in äußerst feiner Verteilung als Ruß nieder. Der Ruß, der sich aus gewöhnlichem Heizmaterial abscheidet, ist stets durch Asche und teerige Bestandteile verunreinigt, in reinem Zustande erhält man ihn durch Verbrennen von Terpentinöl, Kolophonium oder Naphtalin und Ausglühen des erhaltenen Produkts unter Luftabschluß. Er dient zur Bereitung von Buchdruckerschwärze, der chinesischen Tusche und schwarzer Firnisse.

Besonders reinen amorphen Kohlenstoff erhält man auch durch Verkohlen von Zucker im Porzellantiegel.

Holzkohle hinterbleibt als Rückstand bei der trocknen Destillation des Holzes. Das Holz besteht im wesentlichen aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff. Wird es unter Fernhaltung der Luft erhitzt, so bilden sich flüchtige Verbindungen, die Hauptmenge des Kohlenstoffs aber bleibt nebst den Aschenbestandteilen zurück. Die Verkohlung des Holzes wird in den Kohlenmeilern vorgenommen, in denen es so aufgeschichtet wird, daß zwischen den

einzelnen Stücken Zwischenräume bleiben, um die Luft nicht völlig auszuschließen. Der Holzhaufen wird mit einem lockeren Material, Rasen oder Erde bedeckt und diese Decke mit Löchern versehen, um den Verbrennungsprodukten einen Ausweg zu verschaffen. Ist die Verkohlung weit genug vorgeschritten, so werden die Luftzufuhrlöcher geschlossen, um die Verbrennung zu unterbrechen. Die zur Verkohlung erforderliche Temperatur wird also durch die Verbrennung eines Teils des Holzes und seiner Zersetzungsprodukte erzeugt. Will man nicht nur die Holzkohle, sondern auch die flüchtigen Zersetzungsprodukte, Holzteer, Holzgeist, Holzessig, Azeton, gewinnen, so wird das Holz in großen eisernen Zylindern (Retorten) durch Außenfeuerung erhitzt und die durch ein Rohr entweichenden Produkte werden in den Vorlagen verdichtet.

Die Holzkohle ist schwarz und leicht zerreiblich und läßt die Struktur des Holzes noch deutlich erkennen. Sie enthält 85—90% Kohlenstoff, der Rest besteht aus Asche (2—5%), Wasser (2—10%) und geringen Mengen von Verbindungen des Kohlenstoffs. Gegenüber dem Holz stellt sie einen kohlenstoffreicheren, höherwertigen Brennstoff dar. Sie brennt, wenn sie gut ausgeglüht ist, ohne Rauch und ohne Flamme. Wegen ihres geringen Gehalts an fremden Bestandteilen dient sie namentlich in der Metallurgie zu solchen Operationen, bei denen der erhitzte Körper mit dem Brennstoff in unmittelbare Berührung kommt, doch verwendet man heute an ihrer Stelle meistens den Steinkohlenkoks. Die Holzkohle besitzt infolge ihrer großen Oberflächenentwicklung, die durch ihre poröse Beschaffenheit hervorgerufen wird, ein großes Absorptionsvermögen für Gase. In frisch ausgeglühtem Zustande nimmt sie ihr mehrfaches Volumen an Luft auf, im luftleeren Raume gibt sie die absorbierten Gase wieder ab. Auch auf Farb- und Riechstoffe wirkt sie absorbierend, sie dient daher zum Filtrieren von durch riechende oder färbende Substanzen verunreinigten Flüssigkeiten und wird auch als Wasserfilter zur Trinkwasserreinigung benutzt. Ausgedehnte Anwendung findet sie in der Spiritusindustrie zur Filtration des Rohspiritus, wobei sie ihm das Fuselöl entzieht. Auch einzelne Metallsalze, z. B. Bleiverbindungen, vermag sie aus ihren Lösungen aufzunehmen. Die Erscheinung, daß feste Körper Flüssigkeiten die in ihnen gelösten Stoffe entziehen, bezeichnet man als Adsorption. Die Wirkung ist abhängig von der Art des festen Körpers und vor allem von der Größe seiner Oberfläche. Sie beruht darauf, daß sich an der Berührungsstelle zwischen Lösung und festem Körper eine andere Konzentration der Lösung einstellt. Wenn nun die Oberfläche des festen Körpers sehr groß ist und in ihrer unmittelbaren Nähe ist die Konzentration der Lösung erheblich stärker als in ihren übrigen Teilen, so kann die Adsorption dahin führen, daß der gelöste Stoff der filtrierenden Flüssigkeit nahezu völlig entzogen wird. Die adsorbierende Wirkung ist gegenüber verwickelt zusammengesetzten Verbindungen, wie es die meisten Farb- und Riechstoffe sind, viel stärker, als gegenüber einfachen Verbindungen, wodurch die praktische Bedeutung der Erscheinung zur Reinigung von Flüssigkeiten sehr begünstigt wird. Die Holzkohle findet ferner Verwendung zur Bereitung des schwarzen Schießpulvers. Um die zu arzneilichem Gebrauch dienende Holzkohle, *Carbo ligni pulveratus*, darzustellen, wird die käufliche, die stets Feuchtigkeit und absorbierte Gase enthält, in ge-

nügend geschlossenen Gefäßen erhitzt, bis sie keine Dämpfe mehr abgibt, nach dem Erkalten sogleich gepulvert und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Sie darf an Weingeist und Wasser nichts abgeben, muß auf dem Platinblech erhitzt ohne Flamme verbrennen und darf höchstens 2% Asche hinterlassen.

Wie die Holzkohle, so ist auch der bei der trocknen Destillation der Steinkohle entstehende Koks vegetabilischen Ursprungs. Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit sind aus früheren Erdperioden angehörigen Pflanzen entstanden, die einem Vermoderungsprozeß unterlegen sind, der sich durch sehr lange Zeiträume hingezogen und ähnliche Wirkungen hervorgebracht hat, wie die Verkohlung. Der charakteristische Bestandteil des Holzes ist die Zellulose, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird. Aus ihr haben sich im Laufe der Zeit durch Zersetzungsprozesse, die bei ungenügendem Sauerstoffzutritt und unter Mitwirkung von Wärme und Druck stattfanden, wasserärmere und kohlenstoffreichere Substanzen gebildet. Das Alter der verschiedenen Umwandlungsprodukte wird durch die Reihenfolge Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit angegeben. Torf ist das jüngste, Anthrazit das älteste und daher kohlenstoffreichste der Umwandlungsprodukte des Holzes. Die kolossalen Steinkohlenlager, die sich unter allen Breitengraden der Erde finden, verdanken ihre Entstehung baumartigen Gefäßkryptogamen, Farnen, Equisetaceen und Lycopodiaceen. Jünger sind die Braunkohlen, die die Mittelstufe zwischen Torf und Steinkohlen darstellen und vorzugsweise aus harzreichen Pflanzen, Nadelhölzern, Palmen und später auch Laubhölzern entstanden sind.¹ Über das Fortschreiten des Verkohlungsprozesses, durch den sich die verschiedenen Produkte gebildet haben, belehrt die folgende Übersicht:

Holzsubstanz	enthält	ca.	52%	Kohlenstoff
Torf	„	„	60	„
Braunkohle	„	„	70	„
Cannelkohle	„	„	85	„
Anthrazit	„	„	94	„

Die Zahlen beziehen sich auf aschenfreie Substanz. Die Steinkohle enthält auch stets geringe Mengen von Stickstoff und Schwefel. Die Zellulose wird durch die aufbauende Tätigkeit des pflanzlichen Organismus unter Mitwirkung des Sonnenlichts aus Kohlendioxyd und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff gebildet. Bei der Verbrennung des Holzes findet der umgekehrte Vorgang statt, es wird unter Bindung von Sauerstoff Kohlendioxyd und Wasser gebildet, und die von der Sonne zum Aufbau des Pflanzenkörpers gelieferte Wärme wird wieder abgegeben. Bei der Verwendung der Steinkohlen zu Heizzwecken ist es also die Sonnenwärme, die vor Jahrtausenden dem Pflanzenwuchs der Erde zustatten kam, die wir heute nutzbar machen. Auf der Verwendung der Steinkohle beruht fast unsere ganze Industrie, erst in neuester Zeit hat man dort, wo große Wasserkräfte zur Verfügung stehen, begonnen, sie zur Erzeugung starker elektrischer Ströme zu benutzen, durch die sich sehr hohe Temperaturen erzielen lassen. Da die Benutzung von Wasserkräften aber an wenige Orte der Erde

¹ Über die Entstehung der Steinkohle vgl. H. POTONTÉ, Berichte der deutschen pharm. Gesellschaft 1907, S. 180.

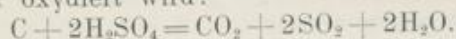
gebunden ist, so ist die Frage nach der Erschöpfung der Steinkohlenlager von der größten Wichtigkeit. Sie ist dahin beantwortet worden, daß wohl einzelne, schon seit langer Zeit ausgebeutete Steinkohlenlager in absehbarer Zeit abgebaut werden, doch sind, namentlich in Amerika, China und in andern Gegenden, noch sehr ergiebige Vorräte vorhanden, so daß an eine Erschöpfung während der nächsten Jahrhunderte nicht zu denken ist.

Durch Erhitzen der Steinkohle bei Luftabschluß entsteht der Koks, der entweder in Kokereien als Hauptprodukt dargestellt wird, um in der Industrie als Heizmaterial und zur Reduktion von Metalloxyden Verwendung zu finden, oder als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen wird (Gaskoks). Beim Erhitzen der Steinkohle in eisernen Retorten entweichen brennbare Gase, die das Leuchtgas darstellen, ferner Ammoniak und der Steinkohlenteer, der viele technisch wertvolle Produkte, wie Phenol, Benzol, Naphtalin, enthält. In den Retorten hinterbleibt der Koks, der bei der Verwendung als Heizmaterial vor der Steinkohle den Vorzug hat, daß er nicht rußt, da die flüchtigen Produkte entfernt sind. Der Koks nähert sich in einigen Eigenschaften dem Graphit, so ist namentlich der an den Wänden der Retorten festsitzende Retortenkoks ein guter Leiter der Elektrizität und dient daher zur Darstellung der Elektroden der elektrischen Bogenlampen.

Kohlenstoff animalischen Ursprungs ist die Tierkohle oder Knochenkohle, auch Beinschwarz, *Carbo animalis*, *Ebur ustum*, Spodium genannt, die durch Verkohlen von Knochen dargestellt wird. Die entfetteten Knochen bestehen im wesentlichen aus Calciumphosphat und einer organischen Substanz, dem Knorpel. Werden sie bei Luftzutritt erhitzt, so entsteht die Knochenasche, bei Luftabschluß verkohlt die Knorpelsubstanz und die Kohle bleibt in äußerst feiner Verteilung auf dem Calciumphosphat zurück, indem sie die sehr feinen Kanälchen, die das Knochengerüst durchziehen, auskleidet. Es entweicht bei der Verkohlung ein teeriges, an stickstoffhaltigen Verbindungen reiches Destillat, das DIPPPEL'sche Tieröl, *Oleum animale foetidum*. Infolge ihrer feinen Verteilung besitzt die Knochenkohle in noch höherem Maße als die Holzkohle die Fähigkeit, riechende und färbende Stoffe aus Lösungen aufzunehmen. Sie dient in der Technik namentlich zur Entfärbung des Zuckersaftes. Sie enthält nur etwa 10% Kohle, der Rest besteht aus Knochenasche, die sich ihr durch lange andauernde Behandlung mit Salzsäure entziehen läßt (gereinigte Tierkohle). Die Knochenkohle dient unter anderm auch zur Darstellung von Schuhwichse. Das Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuch läßt *Carbo animalis* darstellen, indem von Fett befreites und in kleine Stücke zerschnittenes Kalbfleisch mit dem dritten Teil seines Gewichts an Kalbsknochen in einem bedeckten Tiegel bis zum Aufhören der Entwicklung brennbarer Dämpfe erhitzt wird. Diese Kohle enthält im Gegensatz zu den pflanzlichen Kohlenarten erhebliche Mengen von Stickstoffverbindungen.

Der amorphe Kohlenstoff ist in chemischer Hinsicht ziemlich indifferent. Erfüllt er als feiner Staub die Luft, so kann seine Verbrennung explosionsartig erfolgen, was die Kohlenstaubexplosionen in Bergwerken herbeiführt. In glühendem Zustande ist er ein sehr energisches Reduktionsmittel, so daß er die meisten Metalle aus ihren Oxyden

abscheidet. Erwärmt man Kohle mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet Reduktion der Schwefelsäure statt, während der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert wird:



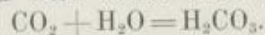
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Wir kennen drei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, das Kohlendioxyd, CO_2 , das Kohlenmonoxyd, CO , und das Kohlen-suboxyd, C_2O_2 . Alle drei sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase.

Kohlendioxyd und Kohlensäure.

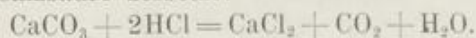
Bei der Verbrennung von Kohlenstoff entsteht ein farbloses Gas, und zwar liefern 0,536 g Kohlenstoff 1 Liter dieses Gases vom Gewicht 1,9655 g. Diese Menge des Verbrennungsprodukts besteht also aus 0,536 g Kohlenstoff und 1,4295 g Sauerstoff, oder 32 Gewichtsteile Sauerstoff haben sich mit 12 Gewichtsteilen Kohlenstoff verbunden. Da man viele Verbindungen des Kohlenstoffs kennt, die in einem Mol 12 g Kohlenstoff enthalten, aber keine, die weniger enthält, so ist sein Atomgewicht 12, und die Formel des bei seiner Verbrennung entstehenden Gases lautet CO_2 . Aus der Gleichung $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ergibt sich ferner, daß das Gasvolumen bei der Verbrennung des Kohlenstoffs keine Veränderung erleidet, denn 1 Vol. Sauerstoff liefert 1 Vol. Kohlendioxyd. Dasselbe Gas entsteht auch bei der Verbrennung aller kohlenstoffhaltigen Verbindungen, es entsteht ferner bei der Atmung der Tiere und Pflanzen, und zwar erscheint es hier als Verbrennungsprodukt der dem Organismus zugeführten Nahrungstoffe. In großen Mengen gelangt es ferner in vulkanischen Gasen und aus vielen kohlen-säurehaltigen Quellen, den Säuerlingen oder Sauerbrunnen, in die Atmosphäre, ferner entsteht Kohlendioxyd bei der Verwesung organischer Substanzen in der Humusdecke der Erde, aus dieser gelangt es in das Quell- und Brunnenwasser und erteilt ihm den erfrischenden Geschmack. Reichliche Bildung von Kohlendioxyd findet auch bei der alkoholischen Gärung, z. B. bei der Wein- und Bierbereitung, statt. Die atmosphärische Luft ist daher niemals frei von Kohlendioxyd, sie enthält im Mittel in 10000 Teilen 3—4 Teile davon, doch findet eine Vermehrung dieses Gehalts nicht statt, da das Kohlendioxyd den grünen Pflanzen als Nahrungsmittel dient, das sie mit Hilfe des Chlorophylls zerlegen, wobei sie den Kohlenstoff zu Holzsubstanz verarbeiten und den Sauerstoff wieder an die Luft abgeben. Der Kohlenstoff beschreibt auf diese Weise, ähnlich dem Sauerstoff, einen Kreislauf, der zur Folge hat, daß der Gehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd annähernd konstant ist. Die Reduktion des Kohlendioxyds durch das Chlorophyll findet nur im Sonnenlichte statt, und zwar sind es die grünen und gelben Strahlen, die die günstigste Wirkung ausüben.

Das Kohlendioxyd ist als das Anhydrid einer Säure, der Kohlensäure, aufzufassen und wird daher auch Kohlensäureanhydrid genannt:

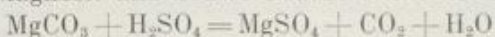


Die Kohlensäure ist aber in reinem Zustande nicht bekannt, nur in verdünnter wässriger Lösung existiert sie, zerfällt aber sehr leicht in ihr Anhydrid und Wasser. Sehr verbreitet sind hingegen ihre Salze, die Karbonate genannt werden, von denen namentlich das Calciumkarbonat, CaCO_3 (Kalkstein), und das Magnesiumkarbonat,

MgCO₃ (Magnesit), ganze Gebirgsstöcke bilden. Um Kohlendioxyd in kleinem Maßstabe darzustellen, bedient man sich des Marmors, eines kristallisierten Calciumkarbonats, indem man ihn im KIPP'schen Apparat durch Salzsäure zersetzt:



In der Mineralwasserfabrikation wurde das Kohlendioxyd früher in der Regel aus Magnesit und Schwefelsäure entwickelt:



und zur Reinigung durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet, heute dient zur Bereitung der künstlichen Mineralwässer fast nur noch die sogenannte flüssige Kohlensäure, die in Stahlflaschen in den Handel kommt.

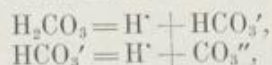
Die Ausdrücke Kohlensäure und Kohlensäureanhydrid werden im Sprachgebrauch nicht auseinandergehalten, so spricht man stets vom Kohlensäuregehalt der Luft und von flüssiger Kohlensäure, meint damit aber das Anhydrid CO₂.

Das Kohlendioxyd ist ungefähr 1,5mal so schwer als Luft, es besitzt etwas stechenden Geruch und schwach säuerlichen Geschmack. Durch Druck und Abkühlung läßt es sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, bei 0° wird es durch einen Druck von 34 Atmosphären, bei Atmosphärendruck durch Abkühlung auf -78° verflüssigt, es befindet sich also unter normalen Verhältnissen nicht sehr weit von seinem Verflüssigungspunkt entfernt und zeigt daher, wie das Schwefeldioxyd, erhebliche Abweichungen vom BOYLE'schen Gesetz, indem die Abnahme seines Volumens größer ist als die Zunahme des Drucks (S. 34). Oberhalb +31° läßt sich das Kohlendioxyd selbst durch den stärksten Druck nicht mehr verflüssigen, dies ist also seine kritische Temperatur, bei der es einen Druck von 72 Atmosphären ausübt (kritischer Druck, S. 21). Das flüssige Kohlendioxyd ist farblos, sein spezifisches Gewicht wird sehr stark von der Temperatur beeinflusst, oberhalb 0° ist es leichter als Wasser. Läßt man es an der Luft verdunsten, so wird hierzu sehr viel Wärme verbraucht, es findet daher eine sehr starke Abkühlung statt, die bewirkt, daß das Kohlendioxyd zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Die Temperatur des in starker Verdunstung begriffenen festen Kohlendioxyds beträgt -78°, die Verdunstung kann aber noch beschleunigt werden, indem man die schneeartige Masse mit Äther mischt. Befördert man außerdem die Verdunstung durch Verminderung des Drucks, so sinkt die Temperatur bis auf -140°. Der Schmelzpunkt des Kohlendioxyds (-65°) liegt höher als sein Siedepunkt (-78°), das Schmelzen der gefrorenen Masse kann daher nur beobachtet werden, wenn sie sich unter starkem Druck befindet, wodurch der Siedepunkt erhöht wird.

Das Kohlendioxyd vermag Verbrennung und Atmung nicht zu unterhalten und wirkt in reinem Zustande auf alle lebenden Organismen tödlich. Das beruht hauptsächlich auf dem Mangel an atembarem Sauerstoff, der den Erstickungstod zur Folge hat, doch kommt dem Kohlendioxyd, wenn es in größeren Mengen eingeatmet wird, auch an und für sich eine schädliche Wirkung zu, denn auch ein Gemisch von Kohlendioxyd und Sauerstoff, das diesen in demselben Verhältnis enthält wie die atmosphärische Luft, ist nicht atembar. Schon bei einem Kohlendioxydgehalt der Luft von 7% treten Be-

täubungserscheinungen auf. Das hohe spezifische Gewicht des Gases macht es möglich, es wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäße in ein anderes zu gießen. Da es nur langsam diffundiert, so sammelt es sich in Räumen, in denen es dem Erdboden entströmt, wie in der Hundsgrotte bei Neapel, in der untersten Luftschicht an, so daß nur dort die Atmung unmöglich ist. Einige Substanzen, die sich sehr energisch mit Sauerstoff verbinden, wie brennendes Magnesium, können das Kohlendioxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff reduzieren.

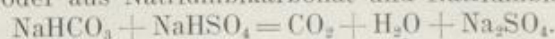
Wasser löst unter Atmosphärendruck bei 0° 1,75 Volumen, bei 10° 1,2 Vol., bei 15° 1 Vol., bei 20° 0,8 Vol. Kohlendioxyd. Die Löslichkeit ist, wie die aller Gase, vom Druck abhängig, und zwar ist die gelöste Menge proportional dem Druck, wie es das HENRY'sche Gesetz für alle Gase erfordert, die durch das Wasser keine chemische Veränderung erleiden (S. 20). Daraus geht hervor, daß das Wasser das Kohlendioxyd im wesentlichen unverändert gelöst enthält, gleichzeitig nimmt es aber eine sehr schwach saure Reaktion an, es muß also Wasserstoffjonen enthalten. Ein Teil des Kohlendioxyds verbindet sich mit Wasser zu Kohlensäure: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, die in Wasserstoffjonen und Säureanionen dissoziiert. Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, die Dissoziation wird also in zwei Stufen verlaufen:



aber die zweite Dissoziation findet nur spurenweise und auch die erste nur in geringem Umfange statt, die Kohlensäure ist also eine sehr schwache Säure. Die Verhältnisse liegen hier ganz so, wie bei der schwefligen Säure. Demnach sind in kohlensäurehaltigem Wasser die Molekeln CO_2 und H_2CO_3 und die Ionen H^+ , HCO_3' und CO_3'' anzunehmen. Die Kohlensäuremolekel H_2CO_3 zerfällt sehr leicht in Anhydrid und Wasser, so daß Erwärmen oder kräftiges Schütteln genügt, um das Wasser von Kohlensäure zu befreien. Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure zwei Reihen von Salzen, z. B. Na_2CO_3 , Natriumkarbonat, und NaHCO_3 , Natriumbikarbonat. Diese Salze werden durch die meisten Säuren unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt, eine Umsetzung, die sowohl durch die Schwäche des Säurecharakters der Kohlensäure, als auch durch ihren leichten Zerfall in Wasser und ihr Anhydrid und dessen Flüchtigkeit begünstigt wird. Als Salze einer schwachen Säure sind die Karbonate in wässriger Lösung stark hydrolytisch gespalten und reagieren alkalisch (S. 198). Nur die Karbonate der Alkalimetalle und des Ammoniums sind in Wasser löslich, hingegen lösen sich die Bikarbonate der alkalischen Erdmetalle (Barium, Strontium, Calcium, Magnesium) und die einiger Schwermetalle. Durch Glühen werden die kohlensauren Salze mit Ausnahme der Alkalikarbonate unter Abspaltung von Kohlendioxyd zerlegt: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Wie für die Vorgänge in der Natur, so ist die Kohlensäure auch für die Industrie von hervorragender Wichtigkeit. Zur Gewinnung des in stählernen oder schmiedeeisernen Flaschen im Handel befindlichen flüssigen Kohlendioxyds dient besonders das an vielen Stellen dem Erdboden, meistens gleichzeitig mit Mineralquellen, entströmende Gas, das abgesaugt und durch Pumpen komprimiert wird. Es dient zur Kälteerzeugung, zur Darstellung kohlensäurehaltiger Getränke, zum

Betriebe von Bierdruckapparaten und von Motoren, als Druckmittel bei Feuerspritzen usw. Eine große Verwendung haben in neuerer Zeit die künstlichen Kohlensäurebäder gefunden, nachdem man die Wirkung der natürlichen Kohlensäurebäder bei Erkrankungen des Herzens, der Gefäße und Nerven kennen gelernt hatte. Die Erzeugung der Kohlensäure im Badewasser geschieht aus Natriumbikarbonat und einer Säure oder aus Natriumbikarbonat und Natriumbisulfat:



Zur Erkennung des Kohlendioxyds leitet man es in Kalkwasser, einer Auflösung von Calciumhydroxyd, das sich durch Abscheidung von Calciumkarbonat trübt:



Durch diese Reaktion kann man auch das Kohlendioxyd in der Atemluft nachweisen, indem man sie mit Hilfe eines Glasrohrs durch Kalkwasser hindurchbläst. Karbonate erkennt man am Aufbrausen beim Übergießen mit Salzsäure und durch Einleiten des entweichenden Gases in Kalkwasser oder Barytwasser.

Die Konstitution des Kohlendioxyds und der Kohlensäure sind

durch die Formeln $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ und $\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$ auszudrücken.

Die quantitative Bestimmung der in Wasser gelösten freien Kohlensäure geschieht auf maÑanalytischem Wege, indem man das Wasser mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ Normal-Barytlauge versetzt, Phenolphthalein hinzugibt und sehr langsam unter beständigem Umrühren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Der Verbrauch an Salzsäure gibt an, wieviel Bariumhydroxyd, Ba(OH)_2 , noch in der Lösung vorhanden war, der Rest ist durch Kohlensäure gebunden worden, deren Menge hieraus zu berechnen ist.

Den Kohlensäuregehalt der Luft bestimmt man nach PETTENKOFER. Eine 5—6 Liter fassende Flasche wird erst leer und dann mit destilliertem Wasser von 15° gefüllt gewogen. Die Differenz beider Wägungen gibt den Fassungsraum der Flasche. Diese wird sodann in den Raum gebracht, dessen Kohlendioxydgehalt bestimmt werden soll, und nun bläst man mit Hilfe eines Blasebalgs, an dessen Ausströmungsöffnung ein Schlauch mit einem bis auf den Boden der Flasche reichenden Glasrohr angebracht ist, mit etwa 100 Stößen Luft in die Flasche, wobei die Atmungsluft möglichst fern zu halten ist. Gleichzeitig stellt man die Temperatur des Raumes und den Barometerstand fest. Nun gibt man 100 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Barytwasser hinzu, verschließt mit einem Kautschukpfropfen und schüttelt 15 Minuten lang das Barytwasser in der Flasche hin und her, gießt die trübe Mischung rasch in einen trockenen Kolben, pipettiert 25 ccm ab, versetzt sie mit Phenolphthalein und titriert wie oben.

Kohlenoxyd, CO.

Das sauerstoffärmere Oxyd des Kohlenstoffs, Kohlenmonoxyd oder meistens Kohlenoxyd genannt, entsteht, wenn bei der Verbrennung der Kohle der Sauerstoff zur vollständigen Oxydation nicht ausreicht: $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. Auch durch Reduktion des Kohlendioxyds wird es gebildet, z. B., wenn dieses über glühende Kohlen streicht: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. In kleinem Maßstabe stellt man das Kohlenoxyd in reinem Zustande durch Erhitzen von Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, mit konzentrierter Schwefelsäure dar: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Wie die Gleichung zeigt, entstehen hierbei gleichviel Molekeln, also auch gleiche Volumen, von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Die Schwefelsäure dient nur zur Erleichterung der Reaktion, indem sie das Wasser aufnimmt. Man leitet das Gas durch Natronlauge, die das Kohlendioxyd absorbiert, auf das Monoxyd aber nicht einwirkt. Be-

quemer ist die Darstellung aus Ameisensäure, CO_2H_2 , die man in auf 100° erwärmte Schwefelsäure tropfen läßt (Abb. 28, S. 83): $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Wegen der starken Giftigkeit des Kohlenoxyds darf die Darstellung nur im Freien oder unter einem gut wirkenden Abzuge geschehen. Kohlenoxyd entsteht auch, wenn Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet wird:



Nach der Gleichung entsteht hierbei ein Gasgemisch, das dem Volumen nach aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Es stellt das Wassergas dar, das namentlich in Amerika als Heizgas Verwendung findet.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, das angezündet mit hellblauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt. Sein spezifisches Gewicht, bezogen auf $\text{O}_2 = 32$, beträgt 28, was der Formel CO entspricht. Das Kohlenoxyd stellt die einzige bekannte Verbindung dar, in der der Kohlenstoff zweiwertig auftritt, während er sonst stets vierwertig ist. Es besitzt den Charakter einer ungesättigten Verbindung; ebenso wie es sich mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbindet, vereinigt es sich mit Chlor, und zwar schon unter der Wirkung des Sonnenlichts, zu der Verbindung COCl_2 , Phosgen, und in der Hitze mit Schwefel zu COS , Kohlenoxysulfid. Auch mit metallischem Nickel und Eisen vermag es sich direkt zu verbinden (s. dort). Bei sehr tiefer Temperatur wird es zu einer Flüssigkeit kondensiert, die bei -190° siedet und bei schneller Verdunstung erstarrt. In Wasser ist es sehr wenig löslich, hingegen wird es von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure vollständig absorbiert, da es mit diesem Salz eine Verbindung $(\text{CuCl})_2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingeht. Man leitet daher Gasgemische, die man von Kohlenoxyd befreien will, durch eine Kupferchlorürlösung. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür scheidet das Kohlenoxyd metallisches Palladium ab: $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ man kann daher kleine Mengen Kohlendioxyd in der Luft daran erkennen, daß die (schwefelwasserstoff- und ammoniakfreie) Luft beim Hindurchleiten durch Palladiumchlorürlösung eine Trübung hervorruft.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Kohlenoxyds ist seine außerordentliche Giftigkeit. Eine Beimischung von 0,06% Kohlenoxyd zur Luft bewirkt schon Vergiftungserscheinungen, die sich durch Schwindel und Ohnmachtsanfälle äußern, und eine solche von 0,1% kann schon tödliche Vergiftungen hervorrufen. Seine Giftwirkung beruht darauf, daß es das Blut unfähig macht, den zur Atmung erforderlichen Sauerstoff aufzunehmen, da es selbst mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung eingeht, die beständiger ist als die des Sauerstoffs (vgl. S. 42). Die Sauerstoffabgabe des Blutes an die Körpergewebe wird dadurch aufgehoben und es tritt der Erstickungstod ein. Das Kohlenoxyd ist der giftigste Bestandteil des sogenannten Kohlendunstes, der bei vorzeitigem Schließen von Ofenklappen in das Zimmer dringt, und des Leuchtgases, das etwa 5% davon enthält. Sehr gefährlich ist wegen der Bildung des Kohlenoxyds das Heizen geschlossener Räume durch offene Koksbecken. Auch im Tabakrauch ist es in sehr geringer Menge enthalten. Der an Kohlenoxydvergiftung Erkrankte ist sofort in die freie Atmosphäre zu bringen, es sind künstliche Atembewegungen und, wenn möglich, Einatmung von reinem Sauerstoff anzuwenden. Nach einer Kohlenoxydvergiftung ist das

Blut hellrot gefärbt und widerstandsfähiger gegen Fäulnis als gewöhnliches Blut.

Nachweis des Kohlenoxyds bei Vergiftungen. Das Blut des an Kohlenoxydvergiftung Gestorbenen zeigt gegenüber dem normalen Blut namentlich in spektroskopischer Hinsicht ein charakteristisches Verhalten. Die klaren Lösungen farbiger Stoffe haben die Eigenschaft, aus den Strahlen eines Spektrums, das durch sie hindurchfällt, einzelne Strahlengattungen auszulöschen, sie zu verschlucken, während sie andere, dazwischenliegende Partien unverändert hindurchlassen. Es erscheinen daher mehr oder weniger breite dunkle Absorptionsstreifen auf dem farbigen Bande des Spektrums. Ein solches Absorptionsspektrum ist für sehr viele farbige Substanzen charakteristisch. Bringt man eine stark verdünnte wässrige Lösung gewöhnlichen Bluts zwischen Lichtquelle und Prisma eines Spektralapparats, so zeigt das Spektrum in seinem gelbgrünen Teile zwei dicht nebeneinander liegende dunkle Streifen, dies ist das Absorptionsspektrum des roten Blutfarbstoffs, des Oxyhämoglobins. Das Oxyhämoglobin, das eine lockere Verbindung zwischen Hämoglobin und Sauerstoff darstellt, gibt diesen unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln leicht ab. Versetzt man daher die Blutlösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so verschwindet das Oxyhämoglobinspektrum und es erscheint an seiner Stelle das Absorptionsspektrum des Hämoglobins, das nur einen Absorptionsstreifen zeigt, der etwas breiter ist als die beiden vorigen und zwischen ihnen liegt. Man kann im Spektroskop nach Zusatz von Schwefelammonium das Zusammenfließen der beiden Oxyhämoglobinstreifen zu einem einzigen beobachten. Kohlenoxydhaltiges Blut enthält an Stelle von Oxyhämoglobin Kohlenoxydhämoglobin, dessen Absorptionsspektrum mit dem des Oxyhämoglobins beinahe identisch ist, da das Kohlenoxyd aber vom Hämoglobin viel fester gebunden wird als der Sauerstoff, so findet auf Zusatz von Schwefelammonium keine Umwandlung in Hämoglobin statt, die beiden dunklen Streifen des Kohlenoxydhämoglobinspektrums bleiben vielmehr unverändert bestehen.

Man kann die starke Neigung des Blutes, sich mit Kohlenoxyd zu verbinden, auch benutzen, um Kohlenoxyd in der Luft von Wohnräumen nachzuweisen. Man füllt zu diesem Zweck eine mehrere Liter fassende Flasche mit Wasser, entleert sie in dem Raume, dessen Luft geprüft werden soll, schüttelt die jetzt in der Flasche befindliche Luft mit einigen Kubikzentimeter stark verdünnter Blutlösung und prüft diese spektroskopisch. Die Schärfe des Nachweises von Kohlenoxyd mit Hilfe des Blutspektrums ist indessen nicht zu überschätzen. Wenn nicht wenigstens 27% des Bluts mit Kohlenoxyd gesättigt sind, tritt das Kohlenoxydspektrum nicht mehr auf.¹

Das dritte Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd, C_2O_2 , ist eine sehr leicht zersetzliche, bei $+7^\circ$ siedende Flüssigkeit, die aus Verbindungen gewonnen wurde, deren Besprechung der organischen Chemie angehört. Seine Konstitution wird durch die Formel $O=C=C=O$ ausgedrückt.

Das Verhältnis zwischen dem Gewicht der Gase und dem der Luft. Ob ein Gas schwerer oder leichter ist als Luft, läßt sich ohne weiteres aus seiner Formel erkennen. Bezogen auf $O_2=32$ ist das spezifische Gewicht der atmosphären Luft 29, jedes Gas, dessen Molekulargewicht größer ist als 29, ist also schwerer, jedes, dessen Molekulargewicht kleiner ist, ist leichter als Luft. Das Molekulargewicht des Kohlendioxyds beträgt 44 ($C=12$, $O_2=32$), es ist also etwa $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft, das Molekulargewicht des Kohlenoxyds ist 28, es ist mithin um ein Geringes leichter als Luft.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Leitet man Schwefeldampf über glühende Kohlen, so verbinden sich beide Elemente zu einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, für die sich aus ihrer Dampfdichte das Molekulargewicht 76 ergibt, deren Zusammenetzung mithin der Formel CS_2 entspricht. Im Fabrikbetriebe wird der Schwefelkohlenstoff oder Carboneum sulfuratum dar-

¹ Über die chemischen Methoden zum Nachweis von Kohlenoxydblut, sowie Ausführliches über den spektroskopischen Nachweis s. BAUMERT, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, und GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie.

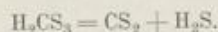
gestellt, indem man aufrechtstehende Zylinder mit Holzkohle füllt, zur Rotglut erhitzt und Schwefel einträgt, dessen Dampf die glühende Kohle durchstreicht. Der entstandene Schwefelkohlenstoff entweicht durch ein Rohr, wird durch Abkühlung verdichtet und durch Destillation gereinigt. Der Schwefelkohlenstoff ist eine endotherme Verbindung, d. h. seine Bildung erfolgt unter Wärmeaufnahme, sie kann also, einmal eingeleitet, nicht von selbst weiter gehen, sondern muß durch äußere Wärmezufuhr unterhalten werden. Bei hoher Temperatur findet wieder Zerfall in Kohlenstoff und Schwefel statt.

Schwefelkohlenstoff stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die in reinem Zustande aromatisch riecht und ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Er siedet bei 46° , verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch unter starker Temperaturerniedrigung und erzeugt daher beim Verdunsten auf der Haut, wie der Äther, ein intensives Kältegefühl. Sein Schmelzpunkt liegt bei -113° , das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 1,272. Beim Aufbewahren, namentlich im Licht und bei Gegenwart von Wasser, nimmt er bald einen unangenehmen Geruch an und färbt sich gelb. Um ein solches Präparat zu reinigen, schüttelt man es mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid und destilliert es. Infolge seiner schnellen Verdunstung ist der Schwefelkohlenstoff sehr leicht entzündlich, er verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, in einer Atmosphäre von Stickstoffoxyd verbrennt er mit heller, glänzender Flamme, die sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist. Wird ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft entzündet, so erfolgt eine heftige Explosion. In Wasser ist er sehr wenig löslich, mischt sich aber in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol und Äther, weißen Phosphor, kristallisierten Schwefel, Brom und Jod löst er in reichlicher Menge auf, ebenso Fette, Öle, Harze und Kautschuk. Eingatmet wirkt der Schwefelkohlenstoff giftig, Luft, die $\frac{1}{30}$ ihres Volumens an Schwefelkohlenstoffdampf enthält, wirkt auf Säugetiere, Vögel und Reptilien tödlich, geringere Mengen erzeugen Bewußtlosigkeit, in den Magen eingeführt Erbrechen und Diarrhöe. Das fortgesetzte Einatmen kleiner Mengen, wie es im Gewerbebetriebe erfolgen kann, hat chronische Vergiftungen zur Folge, die in starken nervösen Störungen bestehen. Die giftigen Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs werden auf seine das Fett des Nervensystems lösende Wirkung zurückgeführt. Andererseits besitzt er stark fäulniswidrige Eigenschaften und stellt daher ein gutes Konservierungsmittel dar. Schwefelkohlenstoff wird in der Technik vielfach als Lösungsmittel benutzt, so dient er zum Lösen und Vulkanisieren des Kautschuks, zum Entfetten von Knochen, die auf Knochenkohle verarbeitet werden sollen, und zum Ausziehen der Öle aus ölhaltigen Samen. Man benutzt ihn auch zum Töten von Ungeziefer, z. B. zum Fernhalten von Würmern aus Schmetterlingskästen und zur Tötung von Büchermilben, auch gegen die Reblaus wird er angewandt.

Prüfung. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffs ergibt sich aus seiner Farblosigkeit und dem Fehlen eines widerlichen Geruchs. Schüttelt man ihn im Reagenzglas mit Wasser, so darf dieses keine saure Reaktion annehmen und durch Bleiessig nicht gebräunt werden (Schwefelwasserstoff). Ein Tropfen Quecksilber darf sich beim Schütteln mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff in einem trocknen Gefäße nicht mit einer dunklen Haut überziehen (freier Schwefel oder organische Schwefelverbindungen). Er ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Nachweis. In Vergiftungsfällen macht sich der Schwefelkohlenstoff meistens schon durch den Geruch bemerkbar, den das Untersuchungsobjekt oder das daraus erhaltene Destillat zeigt. Trotz seines niedrigen Siedepunkts geht er bei der Destillation mit Wasserdampf nur langsam über, im Destillat scheidet er sich, wenn seine Menge nicht sehr gering ist, in öligen Tröpfchen ab. Wird ein Teil des Destillats mit Bleiazetat und Kalilauge versetzt, so findet bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in der Kälte keine Dunkelfärbung statt, beim Erwärmen fällt bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid. Mischt man das schwefelkohlenstoffhaltige Destillat mit dem dreifachen Volumen alkoholischer Kalilauge, schüttelt kurze Zeit, säuert mit Essigsäure an und setzt einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung zu, so fällt ein gelber Niederschlag, der aus dem Kupfersalz einer schwefelhaltigen organischen Säure, der Xanthogensäure, besteht.

Sulfokohlensäure. Wie sich das Kohlendioxyd von der Kohlensäure durch Wasseraustritt ableitet, so kann man auch den Schwefelkohlenstoff als Abkömmling einer Säure, der Sulfokohlensäure, betrachten, aus der er durch Austritt von Schwefelwasserstoff entsteht:



Die Salze dieser Säure, Sulfokarbonate oder Thiokarbonate, bilden sich beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in der konzentrierten Lösung eines Alkalihydrosulfids, z. B.:

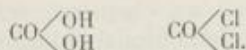


Diese Verbindungen sind wenig beständig, sie werden beim Erwärmen mit Wasser leicht in Karbonate und Schwefelwasserstoff zerlegt:



Aus der kalten Lösung eines Sulfokarbonats wird die freie Sulfokohlensäure durch Salzsäure als ein gelbes, unangenehm riechendes Öl abgeschieden, das sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Kohlenoxychlorid, COCl₂, Phosgen, ist als das Chlorid der Kohlensäure zu betrachten:



Es entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor, die durch die Wirkung des Lichts wesentlich beschleunigt wird, woher es auch seinen Namen hat (von phōs, Licht, und gennāo, erzeuge). Es ist ein farbloses, erstickend riechendes und stark zum Husten reizendes Gas, das sich durch Abkühlung zu einer bei +8° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Durch Wasser wird es, wie alle Säurechloride, zerlegt: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$. Infolge dieser Reaktion bildet es an feuchter Luft weiße Nebel. In Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen ist das Kohlenoxychlorid leicht löslich und kommt in solchen Lösungen in den Handel. Es findet vielfach zur Darstellung organischer Präparate Verwendung.

Kohlenoxysulfid, COS, entsteht, wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Es ist ein farbloses, geruchloses, leicht entzündliches Gas. Durch starke Abkühlung verflüssigt, siedet es bei -47°. In Wasser ist es etwas löslich und wird von ihm allmählich zu Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Oberkohlensäure, H₂C₂O₆, ist nur in Form ihres Kaliumsalzes, des Kaliumpercarbonats, K₂C₂O₆, bekannt, das sich als schwach blaues Pulver bei der Elektrolyse einer auf -15° abgekühlten Lösung von Kaliumkarbonat an der Anode abscheidet. Die Säure leitet sich von der Kohlensäure ebenso ab, wie die Überschwefelsäure von der Schwefelsäure (S. 141). Das Natriumsalz einer andern Oberkohlensäure, H₂CO₄, ist durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumperoxyd dargestellt worden. Diese Verbindungen haben die Eigenschaften von Superoxyden, sie geben sehr leicht Sauerstoff ab und wirken daher als kräftige Oxydationsmittel.

Blausäure, HCN.

Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich bei Gegenwart von Alkalien bei hoher Temperatur miteinander. Leitet man Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle mit Pottasche, so entsteht die Verbindung KCN, Kaliumcyanid oder Cyankalium. Beim Erwärmen des Kaliumcyanids mit einer Säure entweicht ein farbloses, sehr giftiges, stark nach Bittermandelöl riechendes Gas der Zusammensetzung HCN:

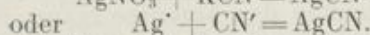


Dieses Gas führt den Namen Cyanwasserstoff oder Blausäure. Der Wasserstoff dieser Verbindung kann durch Metalle ersetzt werden, sie besitzt also den Charakter einer Säure, deren Salze Cyanide genannt werden. Da das Kohlenstoffatom vierwertig, das Stickstoffatom dreiwertig ist, so stellt die Atomgruppe $-\text{C}=\text{N}$ ein einwertiges Radikal dar, das für sich nicht existenzfähig ist.

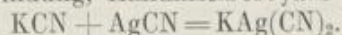
Zur Darstellung der Blausäure geht man in der Regel nicht vom Kaliumcyanid aus, sondern von einer komplizierter zusammengesetzten Cyanverbindung, dem Kaliumferrocyanid oder gelben Blutlaugensalz, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (s. unter Eisen), das man mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft:



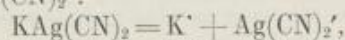
Wird der hierbei übergehende Cyanwasserstoff durch eine Kältemischung geleitet, so verdichtet er sich zu einer bei $+26^\circ$ siedenden Flüssigkeit, die bei 18° das spezifische Gewicht 0,697 besitzt, bei starker Abkühlung erstarrt und bei -48° schmelzende Kristalle bildet. Die Blausäure wirkt schon in den kleinsten Mengen eingeatmet als tödliches Gift, ebenso wie ihre löslichen Salze zu den stärksten Giften gehören. Sie verbrennt mit blauer Flamme, in Wasser und Alkohol löst sie sich in jedem Verhältnis. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich, namentlich rasch am Licht, unter Abscheidung eines braunen Niederschlages und Bildung von Ammoniak und organischen Verbindungen, wie Ameisensäure, doch kann die Zersetzung durch Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure sehr verlangsamt werden. Die wässrige Blausäure zeigt kaum saure Reaktion, ihre Dissoziation in H-Jonen und CN-Jonen ist also kaum merklich, sie gehört vielmehr zu den schwächsten Säuren, so daß ihre Salze schon unter der Einwirkung der Kohlensäure stark nach Cyanwasserstoff riechen. Der Name Blausäure, ebenso wie Cyan (*kýanos*, blau), rührt daher, daß sie mit Eisensalzen tief blau gefärbte Verbindungen gibt, die man auch zu ihrem Nachweis benutzt. Das Cyanjon hat in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit dem Chlorjon, vor allem im Verhalten gegen Silberjonen: Cyanide geben mit Silbersalzen einen weißen, käsigen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag:



Das Silbercyanid löst sich im Überschuß des Kaliumcyanids wieder auf, wobei sich durch Vereinigung der beiden Salze eine neue, in Wasser lösliche Verbindung, Kaliumsilbercyanid, bildet:

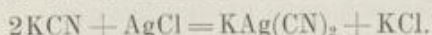


Die Lösung des Kaliumsilbercyanids enthält weder Silberjonen noch Cyanjonen, sondern das Salz dissoziiert in Kaliumjonen und in das einwertige Anion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



es ist also als das Kaliumsalz der Säure $\text{HAg}(\text{CN})_2$ zu betrachten. Die Lösung zeigt daher weder Silber-, noch Cyanreaktionen, sondern die Reaktionen des Jons $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Die Abwesenheit von Silberjonen in der Lösung des Kaliumsilbercyanids ergibt sich z. B. daraus, daß Chloride in ihr keine Fällung von Silberchlorid hervorrufen. Leitet man den elektrischen Strom durch die Lösung, so geht das Kalium als Kation nach der Kathode, während das Silber als komplexes Silbercyanjon $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

nach der Anode wandert. Man nennt solche Verbindungen, die durch Vereinigung zweier anderer entstanden sind und nicht mehr alle Reaktionen der Einzelbestandteile zeigen, komplexe Verbindungen, das Anion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ein komplexes Jon. Die Bildung dieser Verbindung ist auch die Ursache der Löslichkeit des Silberchlorids in Cyankaliumlösung:

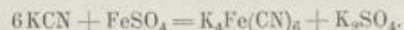


Die Auflösung erklärt sich dadurch, daß das Silberchlorid trotz seiner scheinbaren Unlöslichkeit eine geringe Menge Silberjonen und Chlorjonen in die Lösung entsendet, auf Zusatz von Cyankalium verschwinden aber die Silberjonen aus der Lösung, da sie mit den Cyanjonen zu dem komplexen Anion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ zusammentreten. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen dem Silberchlorid und seinen Ionen gestört und es muß nach dem Massenwirkungsgesetz eine neue Menge Silberchlorid in Lösung gehen, die Silberjonen werden aber wieder durch die Komplexbildung beseitigt, bis schließlich das gesamte Silberchlorid gelöst ist (vgl. S. 153). Die Bildung solcher komplexer Anionen ist eine charakteristische Eigenschaft der Cyanjonen. (Näheres s. bei den Eisenverbindungen.)

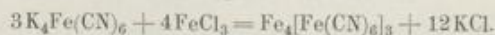
Eine zweiprozentige Lösung der Blausäure findet in manchen Ländern unter dem Namen Acidum hydrocyanicum medizinische Anwendung. Das arzneilich angewandte Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser enthalten 0,1% Blausäure, aber nur zum Teil in freiem Zustande. Von den Salzen der Blausäure sind nur die der Alkalien, der alkalischen Erden und des Quecksilbers in Wasser löslich, hingegen lösen sich auch die andern in Cyankaliumlösung unter Bildung von komplexen Cyaniden.

In gebundenem Zustande findet sich die Blausäure in den Samen, Blättern und der Rinde von Pomaceen und Prunaceen, am bekanntesten ist ihr Vorkommen in den bitteren Mandeln und den Kirschlorbeerblättern. Ein auf Java heimischer Baum, *Pangium edule*, enthält in allen Teilen beträchtliche Mengen freier Blausäure, seine Samen sind äußerst giftig, werden aber, nachdem sie durch Kochen und Lagern in Wasser von Blausäure befreit worden sind, von den Eingeborenen als Nahrungsmittel benutzt. Die physiologische Wirkung der Blausäure beruht auf einer Lähmung der Atmungsorgane, indem sie den Geweben die Fähigkeit nimmt, Sauerstoff zu binden. Als Gegenmittel dient dreiprozentige Wasserstoffperoxydlösung.

Der Nachweis der Blausäure geschieht durch ihre Überführung in Berlinerblau. Wird eine blausäurehaltige Lösung mit Kalilauge und Ferrosulfat versetzt, so bildet sich ein komplexes Salz aus Kaliumcyanid und Ferrocyanid, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Kaliumferrocyanid:



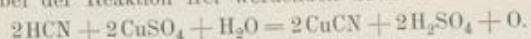
Das Kaliumferrocyanid gibt mit Eisenchlorid nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau:



(Vgl. die komplexen Verbindungen des Eisens.)

Von den Salzen der Blausäure findet namentlich das Cyankalium technische Verwendung und hat häufig zu Vergiftungen Veranlassung gegeben. Infolge der leichten Zersetzlichkeit der Blausäure ist ihr Nachweis in faulenden Organen meistens nicht mehr zu führen. In frischen Organen wird sie sich meistens, namentlich nach dem Ansäuern mit Weinsäure, schon durch den Geruch zu erkennen geben. Als Vorprobe kann der folgende Versuch dienen. Man bringt eine kleine Menge des

Untersuchungsobjekts in ein Kölbchen, säuert mit Weinsäure an und läßt einen Papierstreifen, der mit Guajakinktur und nach dem Trocknen mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung (1:1000) befeuchtet ist, in den Hals des Kolbens, der mit einem Uhrglase bedeckt ist, frei herabhängen. Blausäure bewirkt meistens sofort, bei sehr geringen Mengen im Laufe einiger Stunden, Blaufärbung des Streifens infolge der Einwirkung des bei der Reaktion frei werdenden Sauerstoffs auf das Guajakharz:



Der positive Ausfall der Reaktion ist noch nicht beweisend für Blausäure. Man unterwirft dann das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Untersuchungsobjekt der Destillation. Die Blausäure destilliert mit den ersten Anteilen über und das Destillat wird, wie angegeben, mit Hilfe der Berlinerblaureaktion geprüft. Eine andere Probe des Destillats wird mit einigen Tropfen Natronlauge und Schwefelammonium versetzt und in einem Schälchen auf dem Wasserbade verdampft. Bei Gegenwart von Blausäure bildet sich Rhodannatrium, NaCNS , und der Verdampfungsrückstand gibt nach dem Ansäuern auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine blutrote Färbung von Rhodaneisen.

Rhodanwasserstoffsäure, HCNS. Schmilzt man Kaliumcyanid mit Schwefel, so entsteht die Verbindung KCNS , Schwefelcyankalium, Kaliumsulfocyanat oder Rhodankalium, die das Kaliumsalz der in reinem Zustande sehr unbeständigen Rhodanwasserstoffsäure, HCNS, darstellt. Sowohl das Kaliumsalz als das Rhodan ammonium, NH_4CNS , dienen als Reagens auf Eisenoxydsalze, die damit eine blutrote Färbung infolge der Bildung von Rhodaneisen, $\text{Fe}(\text{CNS})_2$, geben (s. unter Eisen). Von dieser Reaktion haben die Rhodanverbindungen ihren Namen (rhodon, Rose).

Die Flamme.

Eine Flamme stellt einen brennenden Gasstrom dar. Körper, die beim Erhitzen keine brennbaren Gase entwickeln, wie Holzkohle, verbrennen ohne Flamme. Bei Flüssigkeiten oder festen Körpern, die zur Beleuchtung dienen, wie Petroleum oder Stearinkerzen, wird der Brennstoff durch den Docht aufgesogen, in Dampf verwandelt und verbrannt. Die bei der Verbrennung entwickelte Wärme unterhält die Vergasung und Entzündung des Brennstoffs. Wasserstoff verbrennt unter sehr starker Wärmeentwicklung, aber ohne zu leuchten, eine gewöhnliche Leuchtgasflamme hingegen verbreitet ein starkes Licht. Das Steinkohlenleuchtgas, das durch Erhitzen der Steinkohlen in eisernen Retorten gewonnen wird, besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, aus Kohlenwasserstoffen, von denen das Sumpfgas oder Methan, CH_4 , am reichlichsten vertreten ist, und aus Kohlenoxyd. Bei der hohen Temperatur der Flamme erleiden die Kohlenwasserstoffe, ehe sie zur Verbrennung gelangen, eine Zerlegung in Wasserstoff und Kohlenstoff, die feinen Kohleteilchen, die hierbei ausgeschieden werden, geraten ins Glühen und verursachen dadurch das Leuchten der Flamme. Daß die Flamme solche Kohleteilchen enthält, kann man erkennen, wenn man einen kalten Gegenstand hineinhält, hierdurch werden die Kohlenstoffteilchen unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt und setzen sich als Ruß ab. Eine Flamme wird daher um so eher rußen, je kohlenstoffreicher der brennende Gasstrom ist und je mehr es an Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung fehlt. Das Azetylen, ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_2H_2 , der heute vielfach zu Beleuchtungszwecken benutzt wird, ist so kohlenstoffreich, daß es, wenn es aus einem gewöhnlichen Gasbrenner ausströmt, mit sehr stark rußender Flamme brennt, da der die Flamme umgebende Sauerstoff nicht genügt, allen Kohlenstoff zu verbrennen. Man muß daher für das Azetylen besondere Brenner anwenden, bei denen das Gas aus sehr engen, fast kapillaren Öffnungen ausströmt, so daß der Luft-sauerstoff genügenden Zutritt zu dem dünnen Gasstrahle hat.

Das Leuchten einer Gasflamme kann man dadurch verhindern, daß man das Gas, ehe es zur Verbrennung gelangt, mit Luft mischt,

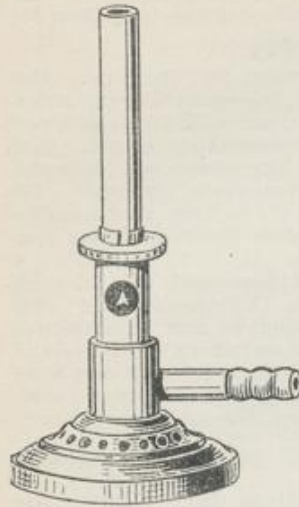


Abb. 45. Bunsenbrenner.

so daß im Augenblicke der Entzündung die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Menge Sauerstoff vorhanden ist, wodurch die Ausscheidung von Kohlenstoff vermieden wird. Das geschieht bei dem in allen Laboratorien in Gebrauch befindlichen BUNSEN'schen Brenner (Abb. 45), bei dem das Gas aus einer engen Öffnung in ein weiteres Rohr eintritt und die durch seitlich angebrachte Löcher in dieses eintretende Luft mit sich reißt, so daß an der oberen Öffnung des Brenners ein Gemisch von Leuchtgas und Luft zur Entzündung gelangt. Hierdurch wird bewirkt, daß sich kein unverbrannter Kohlenstoff ausscheidet, sondern sofort vollständige Verbrennung stattfindet. Die von derselben Menge Gas in der leuchtenden und nicht leuchtenden Flamme erzeugte Wärmemenge ist zwar dieselbe, solange in beiden vollständige Verbrennung stattfindet und die Abscheidung von Ruß vermieden wird, da aber bei der nicht leuchtenden Bunsenflamme das Gas schon gemischt mit Luft aus der Brenneröffnung tritt, so erfolgt die Verbrennung energischer und schneller, die Flamme ist kleiner und ihre Temperatur höher. Auch die Anwendung des Lötrohres und des Gebläses beruht darauf, daß durch Luftzufuhr eine möglichst schnelle Verbrennung des Gases herbeigeführt wird. Die Entleuchtung der Flamme ist übrigens nicht nur auf die schnelle vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zurückzuführen, sondern auch auf die Verdünnung des Gases, denn die Beimischung eines indifferenten Gases, wie Kohlendioxyd, führt ebenfalls Entleuchtung herbei, und auch Verminderung des Luftdrucks bewirkt eine Abnahme der Leuchtkraft.

Die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners zeigt einen inneren Kegel J (Abb. 46), der aus dem ausströmenden, noch nicht zur Entzündung gelangten und daher noch kalten Gase besteht. An der Grenze dieses Kegels beginnt die Verbrennung, die durch den ganzen übrigen Raum A der Flamme hindurch stattfindet. In dem äußeren Saum a_1 , a_2 , a_3 befindet sich der Sauerstoff im Überschuß, hier übt die Flamme daher starke Oxydationswirkung aus, hingegen ist die Grenze zwischen dem noch nicht brennenden inneren Kegel und dem brennenden Mantel A, besonders die schwach leuchtende Spitze i , der Reduktionsraum der Flamme, da hier die noch unverbrannten, aber schon erhitzten Gase reduzierende Wirkung ausüben. Der heißeste Raum der Flamme befindet sich unterhalb der inneren Kegelspitze bei h_1 , h_2 , wo die Temperatur über 2000° beträgt. In der leuchtenden

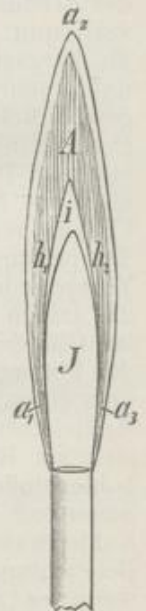


Abb. 46. Flamme des Bunsenbrenners.

Flamme, und zwar sowohl in der des Leuchtgases, als in der Kerzenflamme, läßt sich ebenfalls ein innerer nicht leuchtender Kegel erkennen, der aus unverbrannten Gasen besteht, dieser ist von einem leuchtenden Mantel umgeben, in dem teilweise Verbrennung und die Ausscheidung der glühenden Kohlenstoffteilchen stattfindet, deren Verbrennung in dem äußersten Saum der Flamme erfolgt.

Wie das Leuchten einer Kerzen- oder Gasflamme auf den glühenden Kohlenstoffteilchen beruht, so bewirken auch andere feste, nicht flüchtige Körper, in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, eine lebhaftere Lichterscheinung. Hiervon wird z. B. beim DRUMMOND'schen Kalklicht Gebrauch gemacht (S. 52) und in sehr großem Umfange beim Gasglühlicht, das darauf beruht, daß ein sogenannter „Strumpf“, der aus Oxyden seltener Metalle, Thoroxyd und Ceroxyd, besteht, durch die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners zum Erglühen gebracht wird (s. unter Thor).

Hält man ein Drahtnetz in die nicht leuchtende Flamme, so strömt das Gas zwar hindurch, ohne aber oberhalb des Netzes weiter zu brennen, da es durch das Netz unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt wird. Ebenso kann man das nicht brennende Gas durch das Drahtnetz hindurchströmen lassen und es oberhalb des Drahtnetzes entzünden, ohne daß es nach dem Brenner hindurchschlägt. Hiervon macht man bei der DAVY'schen Sicherheitslampe Gebrauch, die aus einer Öllampe besteht, deren Flamme von einem Zylinder aus Drahtnetz umgeben ist (Abb. 47). Die Lampe dient zur Sicherung gegen Explosionsgefahr in Räumen, deren Luft mit brennbaren Gasen gemischt ist, z. B. in Kohlenbergwerken, in denen sich leicht Grubengas entwickelt, das mit der Luft ein sehr explosives Gasmischbildet. Durch das Drahtnetz kann es sich nicht entzünden, hingegen tritt es durch das Drahtnetz hindurch zu der brennenden Lampe und verursacht dort kleine Explosionen, die dem Bergmann die Gegenwart des explosionsgefährlichen Gases anzeigen.

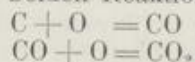


Abb. 47.
Davy'sche
Sicherheits-
lampe.

Thermochemie.

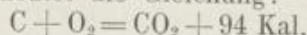
Die meisten chemischen Vorgänge verlaufen unter Wärmeentwicklung, viel seltener sind Reaktionen, die sich unter Aufnahme von Wärme vollziehen. Jede Substanz besitzt einen bestimmten Betrag an innerer Energie, wenn nun mehrere Stoffe miteinander in Reaktion treten und sich in neue Stoffe umwandeln, so ist deren Energiegehalt ein anderer als der der Ausgangsstoffe. Wir konnten daher eine chemische Reaktion als einen Vorgang bezeichnen, bei dem der latente Energiegehalt eines Systems eine Änderung erfährt (S. 56). Es wurde auch schon angegeben, daß man solche chemische Vorgänge, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, exotherme, diejenigen, bei denen Wärmeaufnahme stattfindet, endotherme Reaktionen nennt. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muß die bei einer chemischen Umsetzung als Wärme, Licht oder Elektrizität freiwerdende Energie schon vor der

Reaktion in anderer Form vorhanden gewesen sein, man nennt sie die chemische Energie. Die Größe des Energieinhalts einer Substanz kennen wir nicht, wohl aber können wir die Energie bestimmen, die bei einer chemischen Umsetzung frei wird. Da sie sich hierbei meistens in Wärme umsetzt, so gibt die Messung dieser Wärmemenge einen Anhalt für die Beurteilung des Energieunterschieds zweier Systeme. Mit dieser Beziehung zwischen Wärme und chemischer Energie beschäftigt sich die Thermochemie. Sie nimmt ihren Anfang mit dem von LAVOISIER und LAPLACE aufgestellten Satz, daß zur Zerlegung einer Verbindung ebensoviel Wärme erforderlich ist, als bei ihrer Bildung aus den Elementen frei wird, als eigentlicher Begründer der Thermochemie aber gilt HESS, der 1840 das Gesetz der konstanten Wärmesummen aufstellte, nach dem für die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen nur der Anfangs- und Endzustand maßgebend ist, ohne Rücksicht auf die Zwischenzustände. So ist z. B. die Wärmemenge, die bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd frei wird, gleich der, die dieselbe Menge Kohlenstoff liefert, wenn sie durch die beiden Reaktionen

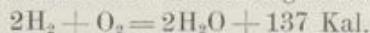


in Kohlendioxyd übergeht. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs frei wird, stellt die Differenz zwischen der inneren Energie des Kohlenstoffs und Sauerstoffs einerseits und des Kohlendioxyds andererseits dar, es ist also Kohlenstoff + Sauerstoff wesentlich reicher an Energie als das aus ihnen entstehende Kohlendioxyd.

Als Einheitsmaß der Wärme dient die Kalorie, das ist die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser um 1° zu erwärmen (genauer um 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° zu erwärmen). Da diese Wärmemenge sehr gering ist, so ergeben sich bei thermochemischen Rechnungen häufig unbequem große Zahlen, man bedient sich daher neben dieser „kleinen Kalorie“, auch häufig der „großen Kalorie“, die den tausendfachen Betrag darstellt, also die Wärmemenge, die 1 kg Wasser um 1° erwärmt. In abgekürzter Schreibweise bezeichnet man die kleine Kalorie mit kal, die große mit Kal. Man bezieht die Reaktionswärme auf die in Grammen ausgedrückten Molekel- oder Atomgewichte. So bedeutet die Gleichung:



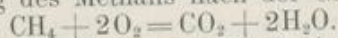
daß bei der Verbindung von 12 g Kohlenstoff mit 32 g Sauerstoff 94 große Kalorien frei werden. Die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen frei werdende Wärme wird ihre Bildungswärme genannt, die Bildungswärme des Kohlendioxyds beträgt also 94 Kalorien. Die Bildungswärme des Wassers ergibt sich aus der Gleichung:



Da hiernach die Bildung von zwei Molen Wasser mit einer Wärmeentwicklung von 137 Kalorien verbunden ist, so ist die Bildungswärme des Wassers halb so groß, also 68,5 Kal.

Indem wir die bei einem chemischen Vorgang entwickelte Wärmemenge in der Reaktionsgleichung zum Ausdruck bringen, gewinnen wir eine Vorstellung von dem Unterschiede des Energiegehalts der auf beiden Seiten der Gleichung stehenden chemischen Systeme. Bei den Kohlenstoffverbindungen ist meistens die Verbrennungswärme viel

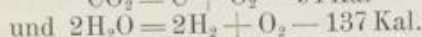
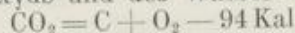
leichter zu ermitteln als ihre Bildungswärme, die häufig der direkten experimentellen Bestimmung überhaupt nicht zugänglich ist. So kann man z. B. das Methan, CH_4 , nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten, doch läßt sich in solchen Fällen die Bildungswärme aus der Verbrennungswärme berechnen. So verläuft die Verbrennung des Methans nach der Gleichung:



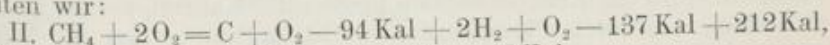
Das Molekulargewicht des Methans beträgt 16, bei der Verbrennung von 16 g Methan werden 212 große Kalorien entwickelt, es besteht demnach die Gleichung:



Aus den beiden soeben angeführten Gleichungen für die Bildungswärme des Kohlendioxyds und des Wassers ergibt sich, daß



Setzen wir diese Werte in die Gleichung I für CO_2 und $2\text{H}_2\text{O}$ ein, so erhalten wir:

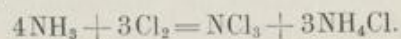


woraus folgt: $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 - 19 \text{ Kal,}$

oder III. $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 19 \text{ Kal.}$

Die Bildungswärme des Methans beträgt also 19 große Kalorien. Bei der Verbrennung des Methans entsteht demnach weniger Wärme als bei der Verbrennung der entsprechenden Menge Kohlenstoff und Wasserstoff, und ebenso verhalten sich die meisten Kohlenstoffverbindungen.

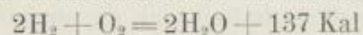
Solche Verbindungen, bei deren Bildung aus den Elementen nicht Wärme entwickelt, sondern aufgenommen wird, also die endothermen Verbindungen, besitzen eine negative Bildungswärme. Das ist z. B. beim Schwefelkohlenstoff der Fall, dessen Bildungswärme -29 Kal und beim Jodwasserstoff, bei dem sie -6 Kal beträgt. Beim Zerfall eines Mols Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff werden demnach 6 Kal frei. Solche Verbindungen sind meistens unbeständig, bei ihrem Zerfall werden die Energiemengen als Wärme frei, die ihnen bei ihrer Bildung entweder ebenfalls als Wärme oder in Form einer andern Energieart zugeführt werden mußten. Andere Beispiele endothermer Verbindungen sind Wasserstoffperoxyd, H_2O_2 , Chlormonoxyd, Cl_2O , Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H , Arsenwasserstoff, AsH_3 , Stickoxyd, NO . Manche von diesen Stoffen zersetzen sich unter Explosion. Explosive Stoffe sind in der Regel solche, die bedeutend mehr Energie enthalten als die Produkte, in die sie zerfallen, man kann sie als Substanzen auffassen, die sich im Zustande einer gewissen Spannung befinden. Sie bilden sich, wenn überhaupt, nur schwierig aus den Elementen, und dann nur bei höherer Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur kann eine endotherme Verbindung nur entstehen, wenn gleichzeitig eine exotherme Reaktion stattfindet, die die erforderliche Energie liefert, doch ist hierbei erforderlich, daß beide Reaktionen an demselben chemischen Vorgange teilnehmen. So kann sich z. B. beim Einleiten von Chlor in wässriges Ammoniak der endotherme und sehr explosive Chlorstickstoff bilden, weil gleichzeitig ein exothermer Vorgang, nämlich die Bildung von Ammoniumchlorid, stattfindet:



Die explosive Zersetzung solcher endothermer Verbindungen ist wohl zu unterscheiden von der unter Explosion erfolgenden Bildung einer Verbindung. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff explodiert, an einer Stelle zur Entzündung gebracht, durch seine ganze Masse mit großer Heftigkeit, die auch hier auf der starken Wärmeentwicklung beruht, aber diese rührt von der Bildung, bei der Zersetzung einer endothermen Verbindung aber von dem Zerfall einer Verbindung her.

Wenn ein Element, wie Phosphor und Schwefel, in mehreren allotropen Modifikationen vorkommt, so unterscheiden sie sich durch verschiedenen Energiegehalt, es ist also die Umwandlung der einen Form in die andere mit einer Wärmetönung verbunden, deren Betrag sich häufig nicht durch direkte Messung feststellen läßt, doch kann man ihn dann aus dem Betrag der konstanten Wärmesummen berechnen. So geht z. B. die Umwandlung des weißen Phosphors in roten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Wird ein Grammatom weißer Phosphor (= 31 g) durch unterchlorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert, so werden hierbei 239 Kal frei, bei der gleichen Oxydation des roten Phosphors nur 212, mithin beträgt die Wärmeentwicklung beim Übergange eines Grammatoms weißen Phosphors in roten 27 Kal.

Bei allen Angaben über Reaktionswärmen ist darauf Rücksicht zu nehmen, in welchem Aggregatzustande sich die verschwundenen und die entstehenden Stoffe befinden. Die Gleichung



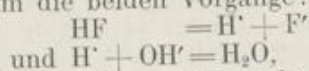
drückt die Wärmemenge aus, die bei der Entstehung von 2 Molen Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff frei wird, da aber der Wasserdampf beim Übergange in den flüssigen Zustand ebenfalls Wärme abgibt, so ist die Bildungswärme des flüssigen Wassers größer als die des Dampfs. Auch bei der Auflösung einer Substanz in Wasser tritt eine Wärmetönung ein, die man Lösungswärme nennt. Hierbei kommt aber auch die Menge des Wassers in Betracht. Eine Lösung von Schwefelsäure in wenig Wasser erwärmt sich bei weiterer Verdünnung von neuem, man bezeichnet daher als Lösungswärme die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Mols einer Substanz in so viel Wasser frei wird, daß eine weitere Erhöhung keine merkliche Temperaturerhöhung mehr herbeiführt. So bedeutet die Gleichung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aqu.} = 21 \text{ Kal}$, daß bei der Verdünnung eines Mols Schwefelsäure (98 g) mit sehr viel Wasser 21 Kalorien frei werden.

Werden zwei verdünnte Salzlösungen gemischt, so findet nur dann eine Wärmetönung statt, wenn zwischen ihren Ionen eine Reaktion eintritt, was sich in der Regel durch einen Niederschlag oder durch Entweichen eines Gases bemerkbar macht. Mischt man hingegen eine Säure und eine Base, so ist stets eine Wärmetönung zu beobachten, weil die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen zu Wasser zusammentreten. Da es sich bei der Neutralisation von Säuren und Basen immer nur um die Reaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ handelt (S. 93), so ist die Wärmetönung für äquivalente Mengen Säuren und Basen stets dieselbe, und zwar besteht die Gleichung:



Die Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoffion und Hydroxylion ist, wie vorauszusehen, eine ganz andere, wie bei seiner Bildung aus

Wasserstoff und Sauerstoff. Die Erscheinung, daß die Wärmeentwicklung von der Art der Säure und Base unabhängig ist, gilt aber nur für starke Säuren und Basen und nur für verdünnte Lösungen, in denen eine vollständige Dissoziation anzunehmen ist. Schwache Säuren und Basen sind nur wenig dissoziiert, bei ihrer Neutralisation handelt es sich also nicht nur um die Neutralisation zwischen Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen. Neutralisiert man z. B. Flußsäure, die zu den schwachen Säuren gehört, mit Kalilauge, so tritt zunächst die geringe Menge der Wasserstoffjonen mit den Hydroxyljonen der Kalilauge zu Wasser zusammen, dann findet infolge der Störung des Gleichgewichts zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil der Flußsäure von neuem Dissoziation statt (S. 152), bis schließlich der gesamte Säurewasserstoff in Wasser umgewandelt ist. Es handelt sich also hier um die beiden Vorgänge:



und demnach muß die Wärmetönung eine andere sein als bei starken Säuren, bei deren Neutralisation nur die letzte Reaktion stattfindet.

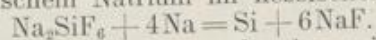
Für die Technik ist die Kenntnis der Verbrennungswärme der Heizstoffe von großer Bedeutung. Man berechnet sie in der Regel nicht auf Grammolekeln, sondern auf Kilogramm. So erzeugt je 1 kg Kohle bei der Verbrennung etwa 8000, Wasserstoff 34000, Petroleum 10000, Leuchtgas (etwa 2 cbm) 12000 Kalorien.

Silicium, Si.

Atomgewicht 28,3.

Das Silicium ist nächst dem Sauerstoff das am häufigsten vorkommende Element. Es findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande, aber in großen Mengen an Sauerstoff gebunden in der Kieselsäure, deren Salze, die Silikate, Bestandteile der meisten Mineralien bilden. Dem Silicium, dessen Name von Silex, der Kieselstein, abgeleitet ist, kommt daher ein großer Anteil an der Zusammensetzung der festen Erdrinde zu. Es tritt in seinen Verbindungen, wie der Kohlenstoff, vierwertig auf und bildet mit Sauerstoff die Verbindung SiO_2 , Siliciumdioxid oder Kieselsäureanhydrid. Auch im Pflanzen- und Tierreich kommt es in Gestalt seiner Sauerstoffverbindung vor, besonders reichlich in den Kieselpanzern der Diatomeen und in manchen Equisetaceen.

Das elementare Silicium kennt man in zwei Modifikationen, einer amorphen und einer kristallisierten. Seine Verbindung mit Sauerstoff ist außerordentlich beständig, so daß es nicht gelingt, es durch Reduktion mit glühender Kohle daraus abzuscheiden, wohl aber läßt sich das Siliciumdioxid durch Erhitzen mit Magnesium reduzieren: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$. Ein anderer Weg zur Darstellung des amorphen Siliciums beruht darauf, daß man Natriumsiliciumfluorid, Na_2SiF_6 , mit metallischem Natrium im hessischen Tiegel glüht:



Das amorphe Silicium ist ein braunes, glanzloses, in lockerem Zustande leicht entzündliches Pulver, die Fähigkeit, zu verbrennen, verliert es aber, wenn es dichter wird, z. B. durch Glühen im bedeckten Tiegel. Die kristallisierte Modifikation erhält man, wenn man ein Gemisch von