

4. Kohlenstoff.

C = 12.00.

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

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

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

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

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

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

Fig. 34.

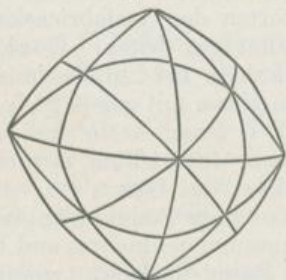
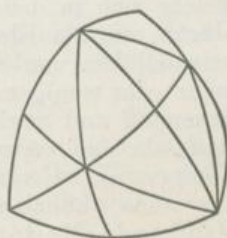


Fig. 35.



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

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

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

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

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

Kohlenoxyd, CO .

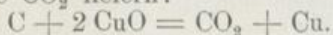
In Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist der Kohlenstoff in der Wärme eines der energischsten Reductionsmittel, welches zahl-

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

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

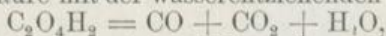
Kohlenoxydgas CO entsteht bei Verbrennung von Kohle oder Kohlenstoffverbindungen in Gegenwart von wenig Sauerstoff, während eine genügende Sauerstoffmenge durch weitere Oxydation des zuerst gebildeten CO als Endproduct CO₂ liefert; oder auch bei Reduction von CO₂ durch glühende Kohlen.

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



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

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



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

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

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

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

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

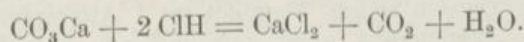
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 .

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

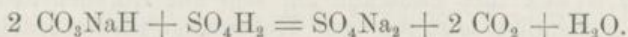
ebenso bei der Gährung, dem Verbrennen von Kohlen und der Athmung sich bildet. Als hauptsächlich Kennzeichen dieser eigenthümlichen Luftart gab Black ihre Fähigkeit an, sich mit Alkalien und Kalk zu verbinden, namentlich letzteren aus Kalkwasser niederschlagen (wodurch er auch die Bildung des Kohlendioxyds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

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

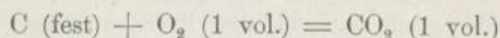
Im Grossen verschafft man sich das Kohlendioxyd durch Verbrennen von Kohlen, Ueberleiten von Luft über glühende Coaks, oder durch Brennen von Kalkstein ($\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$); in kleineren Mengen durch Uebergiessen von Carbonaten (Marmor, Kreide) mit Salzsäure, wobei man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



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



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



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

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

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

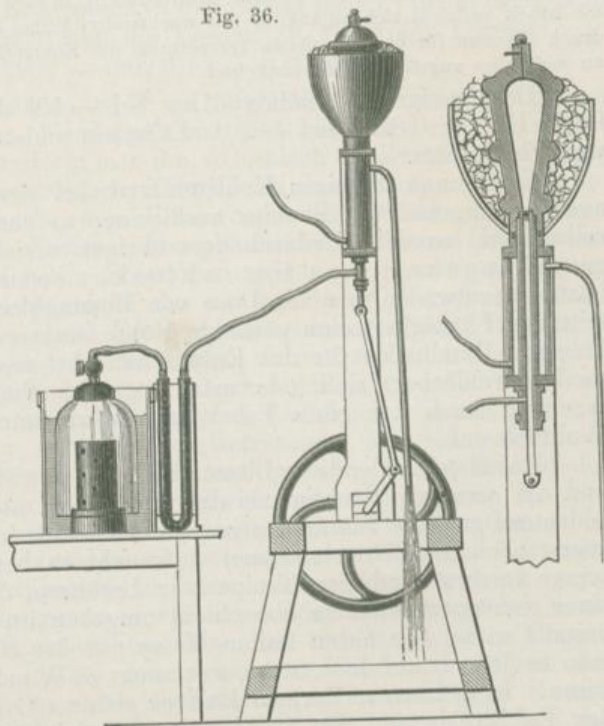
Spannkraft (Tension) des Kohlendioxyds, welche bei den verschiedenen Temperaturen zugleich den für die Condensation erforderlichen Druck angibt, findet sich in nachstehender Tabelle:

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

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

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

Fig. 36.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

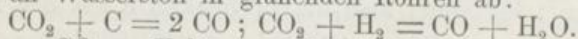
$$c = 1.7967 - 0.07761 t + 0.0016424 t^2.$$

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

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

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

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



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

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

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

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

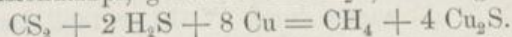
Kohlenwasserstoffe, C_nH_m .

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

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

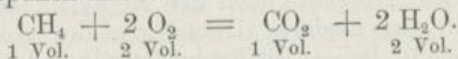
Zwei der einfachsten Kohlenwasserstoffe, das Methan CH_4 und Aethylen C_2H_4 wurden bereits von Dalton analysirt und waren mit Veranlassung zur Aufstellung der atomistischen Theorie.

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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

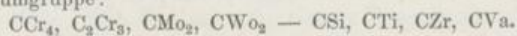
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ($+2\text{H}_2\text{O}$), weit verbreitet und auch leicht synthetisch darstellbar. Wird im Grossen durch oxydierende Natronschmelze aus Cellulose (Holz, Sägemehl) gewonnen. Farb- und geruchlose monocline Prismen. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome;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

Metallcarbide.

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

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

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



Cyanverbindungen, CN(R).

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

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

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

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

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

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

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

Die Flamme.

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

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

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

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

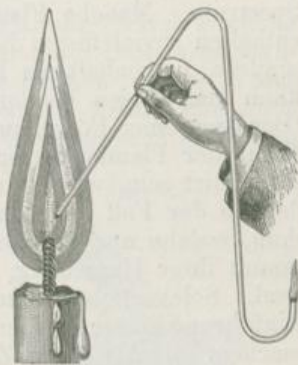
ratur, sondern ist für verschiedene Körper verschieden. Neuerdings hat man die praktisch (in Form des „Gasglühlichts“) wichtige Wahrnehmung gemacht, dass für die seltenen Erden (Zirkonerde, Thorerde, Lanthanerde, Yttererde) sich der Zustand des Weissglühens mit ganz besonderer Leichtigkeit erreichen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

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

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

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

Fig. 37.

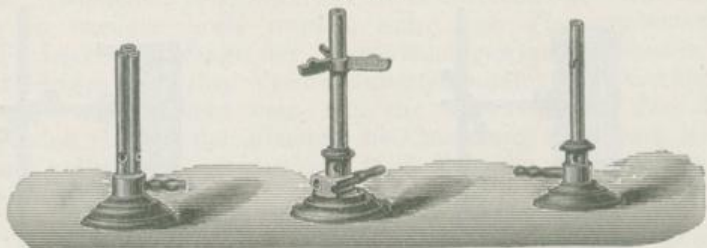


zündet sich das Schiesspulver im Innern der Flamme nicht. Es ist das erst der Fall, wenn nach dem Abdrehen des Gases die Flamme kleiner wird, und ihr Mantel das Pulver berührt. 2. Die eigentliche „Flamme“ ist der leuchtende Mantel, welcher den Kern umgibt und dessen besondere Demonstration nicht nothwendig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

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

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

Fig. 38.



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

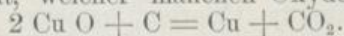


Fig. 39.



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

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

Fig. 40.

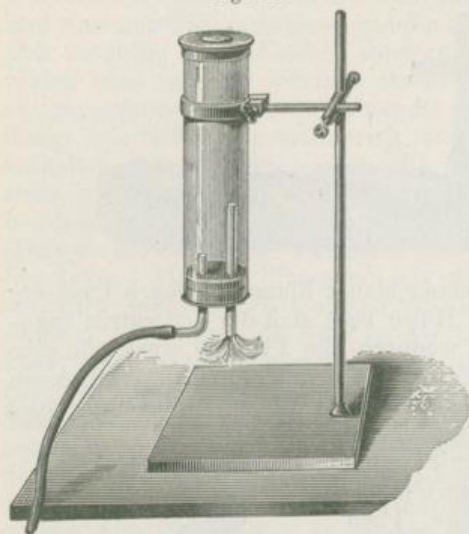
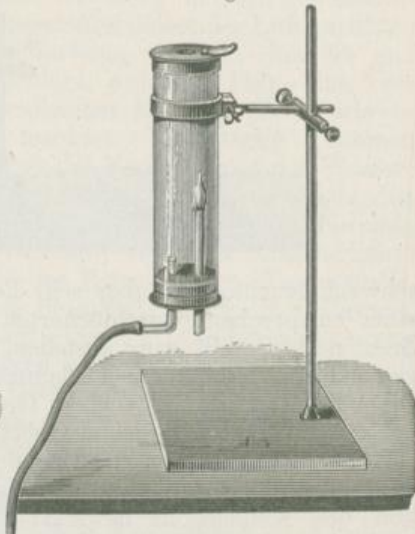


Fig. 41.



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

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

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

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

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

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

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

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

Fig. 42.

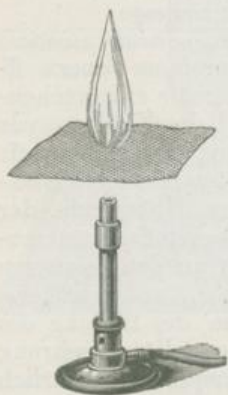


Fig. 43.



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

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

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

Dissociationserscheinungen.

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

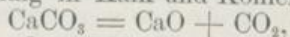
Ein derartiges Verhalten wurde zuerst für zahlreiche Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors beobachtet; namentlich zerfallen Ammoniumsalze bei der Verflüchtigung stets in ihre Componenten, z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$; Chlor- und Bromphosphor geben leicht einen Theil des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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Natürliches oder periodisches System der chemischen Elemente.

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