

# Einführung in die Chemie

in

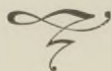
schulgemäßer Behandlung.



II. Teil:

Resum der Unter-Prima am Königlichen Realgymnasium  
zu Bromberg,  
erste Hälfte.

Von Professor Paul Schaub.



Beilage zum Programm Nr. 206.

Bromberg 1905.

Buchdruckerei von H. Dittmann.



**K**ohlenstoff, der Hauptvertreter der 4-wertigen Metalloide, findet sich frei in der Natur, und zwar in zwei verschiedenen Systemen kristallisierend, „dimorph“ (zweigestaltig), nämlich regulär als Diamant, und hexagonal als Graphit; ferner ist Kohlenstoff ein nie fehlender Bestandteil organischer Substanzen. Kohlenstoff,  
Carbonium.  
IV  
C = 12.

Versuch 1. Holzspänchen werden in einem lose bedeckten Porzellantiegel, also unter Luftabschluß, erhitzt (trockne Destillation) — brennbare Gase entweichen, die sich beim Austreten an der Flamme entzünden. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung lassen wir den Tiegel bedeckt erkalten — Kohle ist in Form der Holzstückchen zurückgeblieben.

Die so erhaltene Holzkohle, welche ihres verhältnismäßig hohen Heizwertes wegen zu technischen Zwecken im großen in „Meilern“ gewonnen wird, ist amorpher Kohlenstoff. Amorpher Kohlenstoff ist auch die Tier- oder Knochenkohle, die durch trockne Destillation tierischer Substanzen insbesondere der Knochen gewonnen wird, sowie Koks, ein Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation. Sehr reiner amorpher Kohlenstoff endlich ist der Ruß, den man durch Verbrennen von kohlenstoffreichen Körpern, wie Harz und Terpentinöl, bei unzureichendem Luftzutritt als äußerst feines tiefschwarzes Pulver zur Herstellung von Tusche, Druckerschwärze und dergleichen gewinnt.

Versuch 2. Durch einen geräumigen mit pulverisierter Holzkohle angefüllten Trichter gießen wir übelriechendes fauliges Wasser — es läuft klar und geruchlos ab. Holzkohle besitzt die Fähigkeit, Fäulnis- und Krankheitserreger in ihren Poren zurückzuhalten, und wird daher zu Desinfektionszwecken verwendet, besonders um verdorbenes Wasser trinkbar zu machen. Ebenso vermag Holzkohle Gase zu adsorbieren (anzuziehen), z. B.  $\text{NH}_3$  zu 90 Vol.,  $\text{H}_2\text{S}$  zu 55 Vol.,  $\text{O}_2$  zu 9 Vol. bezogen auf 1 Vol. Kohle.

Versuch 3. Wir filtrieren blaue Lackmuskintur oder eine Indigolösung durch Knochenkohle — die Flüssigkeiten werden entfärbt. Knochenkohle vermag viele Farbstoffe Flüssigkeiten zu entziehen und findet in der Zuckerraffinerie zum Entfärben der braunen Zuckerklösung Verwendung.

Eine ähnliche Umwandlung wie Holz bei der trocknen Destillation erleiden Pflanzen, wenn sie bei Luftabschluß in Verwesung übergehen. Auf diese Weise sind die „fossilen“ Kohlenarten entstanden, deren Kohlenstoffgehalt im allgemeinen der Zeit ihres Entstehens entspricht, nämlich die älteste Kohle, Anthracit oder Kohlenblende mit über 90 % Kohlenstoff, dann Schwarz- oder Steinkohle mit 75 bis 90 %, Braunkohle (Lignit) mit 55 bis 75 %, endlich der Torf als jüngste Bildung, die noch gegenwärtig vor sich geht, mit 50 bis 58 % Kohlenstoff.

Fossile  
Kohlenarten.

Diamant, reinster Kohlenstoff, regulär, unter den verschiedenen Formen auch das Hexakisoktaeder  $\text{mO}_n$ , Begrenzungsflächen meist gewölbt, typische Härte 10, der härteste von allen bekannten Stoffen, spec. G. = 3,5 — 3,6, farblos, doch auch verschiedenartig gefärbt, selten schwarz, durchsichtig, stark lichtbrechend, von höchstem Glanz, „Diamantglanz“, geschätztester Edelstein; kleine Diamanten dienen zum Schneiden von Glas, zum Schleifen und Bohren. Meist in aufgeschwemmtem Sande (Seifen) in Ostindien, Brasilien, Australien, doch auch eingewachsen, so in der „blauen Erde“ in Südafrika (Transvaal).

Graphit, selten kristallisiert in 6seitigen Tafeln, zeigt die entgegengesetzten Eigenschaften des Diamanten: sehr weich, abfärbend, spec. G. = 2,25, niemals durchsichtig, schwarz, metallglänzend, guter Leiter für Wärme und Elektrizität; zur Fabrication von Bleistiften und feuerfesten Tiegeln und als Metallschwärze. Im Fichtelgebirge, bei Passau („Passauer Tiegel“), in Böhmen, Finnland und Sibirien.

Eigenschaften  
des Kohlen-  
stoffs.

Der Kohlenstoff tritt in allen Modifikationen ausnahmslos nur in fester Form auf; erst bei den höchsten Temperaturen des elektrischen Flammenbogens von 3000 bis 3500° tritt Erweichung und Verdampfung ein. Dagegen ist Kohlenstoff in geschmolzenen Metallen löslich, und wo er sich beim Erkalten ausscheidet, tritt er in Form von Graphit auf. Die verschiedenen Eisensorten unterscheiden sich von einander durch den Gehalt an Kohlenstoff, der zum Teil mit dem Eisen chemisch verbunden ist zu „Eisenkarbid“. Das Roh- oder Gußeisen enthält 3—6 %, Stahl 0,8—1,8 %, Schmiede- oder Schweißeisen 0,2—0,6 % Kohlenstoff.

Die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs, die bei gewöhnlicher Temperatur verschwindend klein ist, nimmt mit der Temperatur zu, und seine Vereinigung mit gewissen Elementen erfolgt erst bei den höchsten Temperaturen. Setzt man ein Gemenge von Kalk CaO und Kohle (Koks) im „elektrischen Ofen“ der Temperatur eines starken Wechselstromes (ca. 3000°) aus, so verbindet sich das im Kalk enthaltene Metall mit dem Kohlenstoff zu Calciumkarbid CaC<sub>2</sub>, das im Beleuchtungsweisen eine große Rolle spielt; die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Calcium erfolgt nach der Gleichung  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ .

Kohlen-  
dioxid.

Alle Modifikationen des Kohlenstoffs geben beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff dasselbe Verbrennungsprodukt Kohlendioxid CO<sub>2</sub>. Die Gleichung  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  zeigt, daß für jedes Volumen verbrauchten Sauerstoffs O<sub>2</sub> ein gleiches Volumen CO<sub>2</sub> auftritt, daß also beim Verbrennen von Kohlenstoff im abgeschlossenen Raume eine Volumenänderung der Gase nicht eintritt.

Vorkommen  
und physio-  
logische Bedeu-  
tung  
des Kohlen-  
dioxids.

Das Kohlendioxid ist ein wesentlicher Bestandteil der atmosphärischen Luft. Es entströmt Vulkanen und in vulkanischen Gegenden der Erde und zwar an manchen Orten, wie in der Gifel, bei Sondra in Thüringen und bei Herste unweit Höfster in Westfalen in solchen Mengen, daß es technische Verwendung findet. In ungeheuren Mengen wird es ferner bei der Verbrennung und Verwesung organischer Stoffe, sowie als Stoffwechselprodukt bei der Atmung aller Lebewesen unter Verbrauch atmosphärischen Sauerstoffs der Luft zugeführt. Andererseits aber werden fast eben so große Mengen von der gesamten assimilierenden Pflanzenwelt zur Bildung organischer Substanz unter Abgabe von Sauerstoff verbraucht. Das Kohlendioxid der Luft bildet die Grundlage alles organischen Lebens, indem die Pflanzen im Chlorophyll unter dem Einfluß des Sonnenlichtes aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Stärke als organische Grundsubstanz bilden. Stärke ist ein Kohlenhydrat von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung  $6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2$ , woraus folgt, daß die Pflanzen dieselbe Menge Sauerstoff abgeben, als sie an CO<sub>2</sub> verbrauchen; umgekehrt geben die Tiere für jedes Quantum verbrauchten Sauerstoffs eine gleiche Menge CO<sub>2</sub> ab, so daß das Kohlendioxid in einem unaufhörlichen Kreislauf in der Natur begriffen ist.

Eigenschaften  
des Kohlen-  
dioxids.

Kohlendioxid ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, sein spezifisches Gewicht ist 22, entsprechend seinem Molekulargewicht CO<sub>2</sub> = 44, es ist also etwa 1½ mal so schwer als atmosphärische Luft. Durch einen Druck von 50—60 Atm. kann das Gas bei gew. Temp. zu einer Flüssigkeit verdichtet werden.

Zur Verdichtung bei einer niederen Temperatur bedarf es eines niederen Druckes, bei höherer eines höheren. Bei -80° erfolgt die Verdichtung schon bei einem Druck von 1 Atmosphäre. Bei +31° dagegen unter einem solchen von etwa 76 Atmosphären. Oberhalb der letzteren Temperatur kann das Gas überhaupt nicht mehr durch einen noch so großen Druck verflüssigt werden. Die Temperatur, oberhalb deren ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann, heißt seine kritische Temperatur, und der Druck, der überschritten werden muß, um bei dieser die Verflüssigung herbeizuführen, heißt der kritische Druck. Erst nachdem die kritischen Erscheinungen

in ihrem Zusammenhange am Kohlendioxyd aufgedeckt waren (Andrews 1871), gelang auch die Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase, wie sie zuerst von Pictet 1878 und fast gleichzeitig von Cailletet ausgeführt wurde.

Die kritischen Temperaturen für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff

liegen bei  $-118^{\circ}$      $-146^{\circ}$      $-240^{\circ}$ ,

die zugehörigen kritischen Drücke sind 50    35    20 Atmosphären.

Flüssiges Kohlendioxyd kommt in Stahlcylindern in den Handel und findet bei Bierdruckapparaten praktische Verwendung. Läßt man es in die Luft ausfließen, so wird durch schnelles Verdunsten so viel Wärme verbraucht, daß der übrige Teil der Flüssigkeit zu einer weißen schneeigen Masse erstarrt (festes Kohlendioxyd). Das feste Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam. Trotz seiner niedrigen Temperatur (gegen  $-78^{\circ}$ ) kann es locker ohne Gefahr in die Hand genommen werden, da die unmittelbare Berührung durch eine Gashülle verhindert wird, verursacht aber beim Zusammendrücken zwischen den Fingern schmerzhaft Blasen. In einer Schale mit festem Kohlendioxyd kann über einer Flamme Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden.

In Wasser ist Kohlendioxyd bei gew. Temp. zu 1 Vol. löslich und zwar bei normalem Atmosphärendruck. Bei höherem Druck löst sich von dem Gase mehr auf, und zwar nimmt die Löslichkeit proportional dem Druck zu, entsprechend dem Gesetze von Henry (1803). Seltener Wasser ist Wasser, das unter einem Druck von 2–3 Atm. mit Kohlendioxyd gesättigt ist; alle moussierenden Getränke enthalten dies Gas unter Druck gelöst, das bei Verminderung oder Aufhebung des Druckes unter Aufschäumen entweicht. Jedes natürlich vorkommende Wasser, namentlich Quellwasser, enthält Kohlendioxyd gelöst, welches ihm den erfrischenden Geschmack erteilt. Mineralwässer, die das Gas reichlich gelöst enthalten, heißen Sauerbrunnen oder Säuerlinge (Selters in Hessen-Nassau, Bilin in Böhmen).

Verhalten  
zu Wasser.

$\text{CO}_2$  verhält sich in der wäßrigen, schwach sauer reagierenden Lösung genau so wie Schwefeldioxyd  $\text{SO}_2$ , d. h. es bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  die Verbindung  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , Kohlensäure, die frei nicht existiert, sondern sich beim Erwärmen der Lösung wieder in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  spaltet, welches letztere gasförmig entweicht;  $\text{CO}_2$  ist also das Anhydrid der Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid, schlecht hin auch als Kohlensäure bezeichnet.

Kohlen-  
säure,  
Carbonate.

Die Kohlensäure ist ihrer Konstitution nach eine zweibasische Oxyssäure  $\text{CO} \begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$  oder  $\text{CO}(\text{OH})_2$  und bildet als solche 2 Reihen von Salzen, die Carbonate heißen, z. B.

$\text{NaHCO}_3$  primäres kohlenstoffsaures Natrium oder Mononatriumcarbonat,

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  sekundäres kohlenstoffsaures Natrium oder Dinatriumcarbonat,

$\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  primäres kohlenstoffsaures Calcium oder Monocalciumcarbonat,

$\text{CaCO}_3$  sekundäres kohlenstoffsaures Calcium, schlecht hin als Calciumcarbonat

bezeichnet.

Das kohlenstoffsaure Calcium  $\text{CaCO}_3$  ist in der Natur weit verbreitet und tritt dimorph auf, nämlich rhomboedrisch als Calcit und rhombisch als Arragonit. Calcit gehört zu den verbreitetsten Mineralien auf der Erde, es findet sich kristallisiert als Kalkspat, kristallinisch als Marmor, und setzt in dichten Massen als Kalkstein mächtige Erdschichten und ganze Gebirgszüge wie den Jura und die Kalkalpen zusammen. Als amorphe Varietät ist die Kreide anzusehen, die aus den Schalen mikroskopisch kleiner Foraminiferen, der Kreidetierchen, gebildet ist.

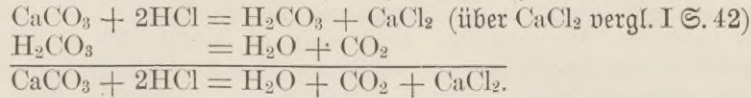
Calcium-  
carbonat.

Kalkspat, rhomboedrisch, sehr formenreich, parallel den Flächen der Grundform  $\frac{P}{2}$  oder R sehr vollkommen spaltbar, typische Härte 3, spec. G. = 2,6 – 2,8, farblos oder weiß, doch auch verschiedenartig gefärbt; die durchsichtigen Kristalle zeigen deutlich doppelte Strahlenbrechung (Isländischer Doppelspat).

Arragonit, in Formen des rhombischen Systems kristallisierend, ist schwerer und härter als Kalkspat.

Verhalten  
des  $\text{CaCO}_3$   
zu Wasser  
und Säuren.

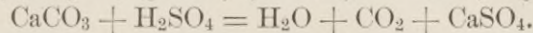
Versuch 4. Einige Stückchen Marmor werden in einem Reagenzglas mit Wasser übergossen — es tritt keinerlei Veränderung ein,  $\text{CaCO}_3$  ist in Wasser unlöslich. Wir fügen Salzsäure hinzu — sofort macht sich unter starkem Aufschäumen eine heftige Gasentwicklung bemerkbar, das Calciumcarbonat wird gelöst. Indem das Metall Ca sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure austauscht, geht  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{CO}_3$  über, das in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt, wobei  $\text{CO}_2$  unter Aufbrausen entweicht.



Salzsäure ist ein Reagens auf kohlen saure Salze.

Dasselbe Verhalten wie zu Salzsäure zeigt  $\text{CaCO}_3$  der Salpetersäure gegenüber. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .  $\text{CO}_2$  entweicht unter Aufbrausen,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , Calciumnitrat, geht in Lösung. Abweichend ist die Erscheinung, die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\text{CaCO}_3$  auftritt.

Versuch 5. Wir übergießen einige Stückchen Marmor mit verdünnter Schwefelsäure — die anfangs auftretende Gasentwicklung läßt bald nach, um schließlich ganz aufzuhören. Die Umsetzung erfolgt auch hier nach der Gleichung



Das Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$  ist aber in Wasser so wenig löslich (vergl. I S. 39), daß es als Niederschlag den Marmor überzieht und eine weitere Einwirkung der Schwefelsäure verhindert.

Aus den vorstehenden Versuchen schließen wir, daß die Kohlen säure eine sehr schwache Säure ist, die durch andere Säuren aus ihren Salzen leicht verdrängt wird. Zu ihrer Darstellung bezw. der des Kohlendioxyds in größeren Mengen eignet sich am besten Marmor und Salzsäure.

Versuche  
mit Kohlen-  
dioxyd.

Versuch 6. Marmorstücke werden in einer mit Ableitungsrohr versehenen Kochflasche mit verdünnter Salzsäure übergossen, und mit dem entweichenden Kohlendioxyd zwei Cylinder durch Verdrängen der Luft gefüllt. In den einen bringen wir einen brennenden Holzspan — er verlöscht sofort; auch nachdem der Cylinder einige Zeit offen gestanden, kann ein brennendes Licht nicht bis auf den Grund hinabgesenkt werden, ohne zu verlöschen.  $\text{CO}_2$  ist als Produkt vollständiger Verbrennung nicht brennbar und vermag auch, da es nicht leicht Sauerstoff abgibt, die Verbrennung nicht zu unterhalten, ebenso wenig die Atmung. Luft, die 5%  $\text{CO}_2$  enthält, ist nicht mehr respirabel und ruft beim Einatmen Erstickungserscheinungen hervor. In Grotten vulkanischer Gegenden, wie in der Hundsgrotte von Neapel, desgleichen in alten Brunnen schächten und in Gärkellern, wo es als Produkt der Verwesung bezw. „geistiger Gärung“ auftritt, lagert das Gas infolge seines ziemlich hohen spezifischen Gewichtes am Boden, und seine Anwesenheit kann durch das Verlöschen einer hinabgelassenen brennenden Kerze festgestellt werden.

Den Inhalt des 2ten Cylinders gießen wir in einen Cylinder, auf dessen Grund ein Licht brennt — das Licht verlöscht ebenfalls. Das Gas läßt sich aus einem Gefäß in ein anderes übergießen.

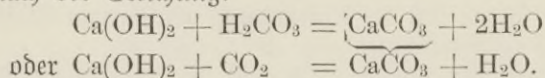
Verhalten  
des Calcium-  
carbonats  
beim Erhitzen,  
gebrannter  
Kalk.

Versuch 7. Ein abgewogenes Stückchen Marmor wird in der Gebläsesflamme gut durchgeglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen — es ist leichter geworden; außerdem hat es Glanz und Festigkeit verloren und braust mit Salzsäure nicht mehr auf.  $\text{CaCO}_3$  hat  $\text{CO}_2$  abgegeben, Calciumoxyd  $\text{CaO}$  ist übrig geblieben:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ .  $\text{CaO}$  ist gebrannter Kalk, der durch „Brennen“ von Kalkstein in besonders konstruierten Öfen, „Kalköfen“, in großem Maßstabe zu technischen Zwecken hergestellt wird.

Versuch 8. Einige Stücke gebrannten Kalkes werden in einer Porzellanschale mit  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichtes Wasser übergossen — unter sehr starker Erhitzung bläht sich der Kalk auf und zerfällt in ein lockeres trocknes weißes Pulver, indem das basische Dryd  $\text{CaO}$  sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu der Basis  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Calciumhydroxyd, verbindet. Calciumhydroxyd ist gelöschter Kalk, der mit mehr oder weniger Wasser Kalkmilch bezw. Kalkbrei bildet und in viel Wasser (1 Teil  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in 760 Tl.  $\text{H}_2\text{O}$ ) sich zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit, Kalkwasser, auflöst. Die Lösung reagiert stark alkalisch,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist eine starke Basis, die bis in die neuere Zeit das einzige Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Basen bildete.

Verhalten  
des gebrannten  
Kalkes  
zu Wasser,  
gelöschter  
Kalk.

Versuch 9. Kalkwasser wird in einem offenen Becherglase der Einwirkung der Luft ausgesetzt — nach längerer Zeit (bis zur nächsten Stunde) hat sich bei ruhigem Stehen eine zusammenhängende auf der Oberfläche schwimmende Salzsicht ausgeschieden und an der Wandung des Glases ein ringförmiger Niederschlag abgesetzt, der ebenso wie die Salzsicht mittels Salzsäure als Calciumcarbonat erkannt wird. Durch Einwirkung der Kohlensäure bezw. des Kohlendioxyds der Luft wird  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wieder in unlösliches  $\text{CaCO}_3$  übergeführt nach der Gleichung:



Leiten wir  $\text{CO}_2$  in Kalkwasser, so entsteht sofort der Niederschlag von  $\text{CaCO}_3$ ; Kalkwasser ist ein Reagens auf Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  (Unterscheidung vom Stickstoff).

Versuch 10. Wir leiten ausgeatmete Luft in Kalkwasser — letzteres trübt sich, ein Beweis dafür, daß wir  $\text{CO}_2$  ausatmen.

Wie gelöschter Kalk verwandelt sich auch gebrannter Kalk bei längerem Liegen an der Luft in  $\text{CaCO}_3$  und zwar unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft, durch die er erst in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  übergeführt wird.

Auf dem Verhalten des gelöschten Kalkes, durch  $\text{CO}_2$  unter Abspaltung von Wasser in unlösliches  $\text{CaCO}_3$  übergeführt zu werden, beruht seine Verwendung zur Herstellung des Mörtels für den Häuserbau. Mörtel ist ein breiartiges Gemenge von Kalkmilch und Sand. Das Festwerden des Mörtels in den Fugen der Mauersteine erklärt sich durch die Bildung des unlöslichen Calciumcarbonats, durch das die Sandkörner unter einander und mit den Mauersteinen verbunden werden; die gleichzeitige Bildung von Wasser erklärt das Auftreten der Feuchtigkeit in Neubauten. Das schnellere Austrocknen von frisch gemauerten Gewölben u. dergl. durch offene Kohlenfeuer wird nicht bloß durch die erzielte Wärme, sondern auch durch das reichlich entwickelte  $\text{CO}_2$  bewirkt.

Versuch 11. Wir leiten in Kalkwasser in einem Becherglase  $\text{CO}_2$  ein — es entsteht der bekannte Niederschlag von  $\text{CaCO}_3$ ; wir fahren mit dem Einleiten fort — der Niederschlag löst sich allmählich wieder auf, es entsteht eine klare Lösung. Das anfänglich gebildete  $\text{CaCO}_3$  hat sich mit der Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu dem primären Carbonat  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  verbunden, das im Wasser gelöst bleibt.

Primäres  
Calcium-  
carbonat.

Calciumcarbonat wird durch  $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser gelöst.

Die auflösende Wirkung der in den natürlichen Wässern enthaltenen Kohlensäure macht sich in hohem Grade in Kalkgebirgen geltend und hat zur Bildung der Höhlen geführt, wie sie sich in großer Zahl in den Alpen und dem Jura finden, z. B. die  $2\frac{1}{2}$  Meilen lange Adelsberger Höhle in Krain und die Höhlen von Muggendorf und Gailenreuth im fränkischen Jura. Andererseits macht sie es bei der allgemeinen Verbreitung von Kalkgesteinen in der Erde erklärlich, daß alle natürlichen Wässer mehr oder weniger „kalkhaltig“ sind.

Versuch 12. Wir fügen zu einem Teile der Lösung von Versuch 11 eine klare Seifenlösung — es entsteht ein Niederschlag.

Seife besteht aus löslichen Natrium- bzw. Kaliumsalzen gewisser organischer Säuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure und der Ölsäure. Diese Säuren sind in tierischen Fetten und pflanzlichen Ölen an Glycerin gebunden; „siedet“ man die Fette mit Natron- oder Kalilauge, so entstehen unter Abscheidung des Glycerins die Natrium- oder Kaliumsalze dieser Säuren, d. i. Seife. Bringt man eine Seifenlösung mit der Lösung des primären Calciumcarbonats in Berührung, so entstehen die unlöslichen Calciumsalze der betreffenden Säuren (Kalkseife), die den Niederschlag bilden. Die Seife kann also erst wirksam werden, wenn alles Calcium ausgefällt ist, aber auch dann nur unvollständig, weil das fettsaure Calcium die Gewebe überzieht und die weitere Wirkung der Seife beeinträchtigt.

Wasser, in dem reichlich  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  gelöst ist, heißt hartes Wasser; dasselbe ist zum Waschen wenig tauglich.

Versuch 13. Ein anderer Teil der Lösung von Versuch 11 wird zum Sieden erhitzt — die Lösung trübt sich,  $\text{CaCO}_3$  scheidet sich aus, indem  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  sich in  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und entweichendes  $\text{CO}_2$  spaltet:  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Ähnliche Niederschläge bilden sich bei Anwendung von hartem Wasser in Wasserkochtöpfen und in Kesseln von Dampfmaschinen als „Kesselstein“.

Eine Ausscheidung von  $\text{CaCO}_3$  tritt auch bei langsamem Verdunsten der Lösung ein, also wenn wir sie eine Zeit lang offen an der Luft stehen lassen.

Die wichtigste Eigenschaft des primären Calciumcarbonats ist seine leichte Zersetzbarkeit, auf welcher auch die Wanderung des Calciumcarbonats in der Natur beruht. Es existiert nicht in freiem Zustande, auch nicht einmal in rein wässriger Lösung, sondern nur in  $\text{CO}_2$ -haltiger; jeder Vorgang, durch den der Lösung  $\text{CO}_2$  entzogen wird, wie Sieden, Verdunsten oder die assimilierende Tätigkeit von Pflanzen bewirkt einen Zerfall der Verbindung unter Ausscheidung von  $\text{CaCO}_3$ . Flüsse und Seen enthalten daher im allgemeinen weniger von dem Salz gelöst als Quellwasser. Trotzdem wird es unaufhörlich mit den Flüssen den Meeren zugeführt, wo es nicht nur unzähligen Tieren zur Bildung ihrer Schalen und den Polypen zum Aufbau der Korallenstöcke dient, sondern auch zur Ablagerung neuer „Sedimente“ auf dem Meeresboden führt. Als Niederschläge sind in den Kalksteinhöhlen infolge Verdunstung des abtropfenden Wassers die Sinterbildungen, wie Stalaktiten und Stalagmiten, entstanden, ebenso in heißen Quellen die Sprudelsteine (Karlsbad), sowie die vulkanischen Kalksteine, wie Erbsen- und Koggenstein, deren Körner von Calciumcarbonat umhüllte Sandkörnchen darstellen, wie leicht durch Behandlung derselben mit Salzsäure gezeigt werden kann.

Verhalten  
des Kohlen-  
dioxids  
zu Kalilauge.

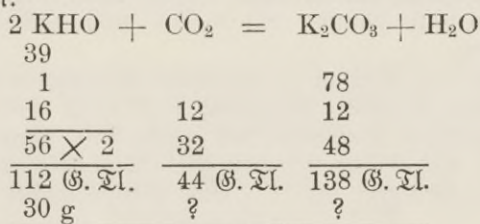
Versuch 14. Wir lösen in einer Kochflasche 30 g Ätzkali in 100 ccm Wasser — die Lösung erwärmt sich stark; sodann leiten wir unter Anwendung des „Rippchen Apparates“ in die erkaltete Lösung  $\text{CO}_2$  ein, indem wir die Flasche durch einen mit Zuleitungsrohr versehenen Korken luftdicht verschließen — das Gas wird von der Lösung absorbiert, was daran erkannt wird, daß letztere dem Gase in dem Zuleitungsrohre entgegensteigt, besonders wenn das Ableitungsrohr mit dem Hahn verschlossen wird, — die Lösung bleibt klar. Der Vorgang ist derselbe wie beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Kalkwasser und erfolgt nach der Gleichung  $2 \text{KHO} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; Kaliumcarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist aber im Gegensatz zu Calciumcarbonat im Wasser sehr leicht löslich, nämlich zu 112 g in 100 ccm Wasser bei  $20^\circ$ , und da, wie nachstehende Berechnung zeigt, 30 g KHO nur etwa 37 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  liefern, so kann eine Ausscheidung

Hartes Wasser, das nur  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  gelöst enthält und durch Kochen infolge Ausschlebens von  $\text{CaCO}_3$  weich wird, heißt vorübergehend hart im Gegensatz zu Wasser von bleibender Härte, d. i. Wasser, das Gips oder Bittersalz gelöst enthält, also Salze, die beim Sieden nicht ausfallen. Letztere Salze sind es auch ganz besonders, die im Verein mit  $\text{CaCO}_3$  zur Bildung des gefährlichen Kesselsteines in Dampfmaschinen führen.



des Salzes überhaupt nicht erfolgen. Bei der Überführung von 30 g KHO in Karbonat werden rund 12 g CO<sub>2</sub>, das sind reichlich 6 l, verbraucht, die aus 27,3 g CaCO<sub>3</sub> entwickelt werden durch etwa 100 g rohe Salzsäure.

Die Berechnung stellt sich für die Atomgewichte K = 39, C = 12, O = 16 und Ca = 40 folgendermaßen:



$$\text{K}_2\text{CO}_3: \frac{138 \cdot 30}{112} = 36,96 \text{ g}$$

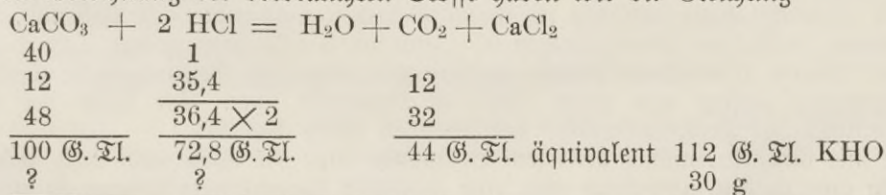
$$\text{CO}_2: \frac{44 \cdot 30}{112} = 11,79 \text{ g.}$$

Das spezifische Gewicht des CO<sub>2</sub> ist 22, d. h. 1 Vol. CO<sub>2</sub> ist 22 mal so schwer als 1 Vol. H<sub>2</sub>, mithin erfüllen 22 g CO<sub>2</sub> daselbe Volumen als 1 g H<sub>2</sub>,

$$\text{nämlich } \frac{1}{0,0896} = 11,16 \text{ l, da 1 l H}_2 \text{ 0,0896 g wiegt,}$$

$$\text{folglich } 12 \text{ g CO}_2 = \frac{11,16 \cdot 12}{22} = 6,09 \text{ l.}$$

Für die Berechnung der verbrauchten Stoffe haben wir die Gleichung



$$\text{CaCO}_3: \frac{100 \cdot 30}{112} = 26,79 \text{ g}$$

$$\text{HCl: } \frac{72,8 \cdot 30}{112} = 19,5 \text{ g, das sind rund 100 g einer 20prozentigen Salzsäure.}$$

Wir fahren mit dem Einleiten von CO<sub>2</sub> fort, bis die Lösung damit vollständig gesättigt ist — kleine prismatische Kristalle von primärem Kaliumkarbonat haben sich ausgeschieden, das durch Vereinigung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstanden ist: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> = 2KHCO<sub>3</sub>. Dieses primäre Kaliumkarbonat ist im Gegensatz zu CaH<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine beständige Verbindung, die in 100 cem Wasser nur zu 25 g löslich ist. Da nun nach einer analogen Berechnung wie oben die 30 g KHO etwa 54 g KHCO<sub>3</sub> liefern, kommen 29 g des Salzes zur Ausscheidung. Wir sammeln dasselbe in einem Trichter (ohne Filter), dessen Öffnung am Grunde lose durch eine kleine Glasugel oder ein reines Kieselsteinchen verschlossen ist, spülen die Kristalle mit etwas destilliertem Wasser ab und trocknen sie zwischen Filtrierpapier.

Versuch 15. Kristalle von primärem Kaliumkarbonat werden in einem Reagenzglas erhitzt — die Wandung beschlägt sich mit Wasser, es entweicht außerdem ein Gas, das durch Einleiten in Kalkwasser als CO<sub>2</sub> erkannt wird. KHCO<sub>3</sub> zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung 2 KHCO<sub>3</sub> = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>, dagegen enthält das in monoklinen Prismen kristallisierende Salz kein Kristallwasser.

Verhalten  
des KHCO<sub>3</sub>  
beim  
Erhitzen.

Während die Zersetzung des trocknen Salzes erst bei  $110^{\circ}$  beginnt, erfolgt sie in wässriger Lösung schon beim Verdunsten, schneller beim Erwärmen.

Von diesem Verhalten macht man im großen eine Anwendung, um technisch gewonnenes durch andere Gase verunreinigtes  $\text{CO}_2$ , sei es als Verbrennungsprodukt von Koks oder als Zersetzungsprodukt von  $\text{CaCO}_3$  beim Brennen von Kalkstein, durch Binden an eine konzentrierte Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und nachfolgendes Abspalten durch Erhitzen rein zu erhalten.

Wir dampfen die aus Versuch 14 erhaltene Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne und erhalten das sekundäre Karbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Form eines weißen körnigen an der Luft zerfließenden Pulvers, das gegen  $830^{\circ}$  schmilzt und in der Glühhitze im Gegensatz zu  $\text{CaCO}_3$  unzerseht verdampft. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert es in monoklinen Prismen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser, d. h. auf 2 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kommen 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Obwohl  $\text{K}_2\text{CO}_3$  das Neutralisationsprodukt von  $\text{KHO}$  durch  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ist, reagiert die Lösung des Salzes stark alkalisch. Es gelten nämlich allgemein die Regeln:

starke Basis	+	schwache Säure	=	alkalisch reagierendes Salz,
starke "	+	starke "	=	neutral reagierendes Salz,
schwache "	+	starke "	=	sauer reagierendes Salz,
schwache "	+	schwache "	=	unbeständiges Salz oder kein Salz.

Starke Basen sind die der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (Calcium und Baryum) und des Magnesiums; starke Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure; zu den schwachen Säuren gehört neben der Kohlenensäure die Phosphorsäure.

Pottasche,  
ihre  
Gewinnung.

Das Kaliumkarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kommt unter dem Namen Pottasche in den Handel und wurde bis in die neuere Zeit aus der Asche der Landpflanzen durch Auslaugen gewonnen. Die Pflanzen bedürfen zu ihrem Gedeihen notwendig des Kaliums, dessen im Ackerboden enthaltene Verbindungen sie assimilieren und zum großen Teil in Salze organischer Säuren überführen; letztere werden, wie organische Verbindungen überhaupt, beim Verbrennen zersetzt und gehen dabei in Karbonat über. Die Asche der Landpflanzen enthält als Hauptbestandteil der löslichen Salze  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Um mit verhältnismäßig geringem Aufwande aus der Asche das Salz möglichst vollständig auszugiehen, andererseits aber eine möglichst konzentrierte Lösung zu erhalten, wendete man beim Auslaugen das Prinzip des Gegenstromes an. Dasselbe besteht darin, daß man in einer Reihe von Gefäßen mit Asche das erste mit einer bestimmten Menge Wasser auslaugt, mit der erhaltenen noch verdünnten Lösung den Inhalt des zweiten, mit der so angereicherten Lösung den Inhalt des dritten und so fort bis zum letzten, wodurch man je nach der Anzahl der Gefäße und der Menge des angewandten Wassers eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung erhält. Nachdem durch Wiederholung des Verfahrens das erste Gefäß vollständig ausgelaugt ist, wird unter Ausschaltung desselben und Anfügen eines mit frischer Asche beschickten am Ende der Reihe das Verfahren fortgesetzt. Zu einem wirklichen Gegenstrom gestaltet es sich, wenn man in einem geeigneten zweckentsprechend konstruierten Bette Wasser abwärts fließen läßt und durch eine mechanische Vorrichtung dem Wasser entgegen die Asche aufwärts bewegt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird eingedampft und der gegläute Rückstand bildet die rohe Pottasche, die durch nochmaliges Lösen in möglichst wenig Wasser gereinigt wird.

Gegenwärtig wird die Pottasche fast ausschließlich aus dem in großen Ablagerungen in Staffurt vorkommenden Sylvin  $\text{KCl}$  gewonnen und findet hauptsächlich zur Darstellung des schwer schmelzbaren Kaliglasses Verwendung.

Verhalten  
des  $\text{CO}_2$  zu  
Natronlauge.

Genau dasselbe Verhalten wie zu Kalilauge zeigt  $\text{CO}_2$  zu Natronlauge: als Neutralisationsprodukt erhalten wir das in wässriger Lösung stark alkalisch reagierende sekun-

däre Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , als Sättigungsprodukt das primäre Salz  $\text{NaHCO}_3$ , das bei gew. Temp. in 100 cem Wasser nur zu etwa 10 g löslich ist und wie  $\text{KHCO}_3$  beim Erhitzen unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in das sekundäre Salz übergeht. Es zeigt in wässriger Lösung noch schwach alkalische Reaktion und findet in der Medizin als doppeltkohlen-saures Natron oder Natrium bicarbonicum (Bullrichs Salz) Verwendung. In Vereinigung mit Weinsäure bildet es das bekannte Brausepulver (stürz-mische  $\text{CO}_2$ -Entwicklung).

Das sekundäre kohlen-saure Natrium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kommt als Soda in den Handel und findet wie kein anderes Salz die weitgehendste technische Verwendung. Es wurde zuerst, wie Pottasche aus der Asche der Landpflanzen, aus der Asche von Seepflanzen (Tange), in der Normandie Varec, in England Kelp genannt, gewonnen, bis Leblanc (1794) seine Darstellung aus Steinsalz  $\text{NaCl}$  lehrte, aus dem es seitdem nach verschiedenen Methoden in ungeheuren Massen produziert wird. Die Soda ist in Wasser zu 20 Teilen in 100 Teilen löslich und kristallisiert aus der stark alkalisch reagierenden Lösung in großen monoklinen Prismen mit 10 Mol. Kristallwasser, ihre Formel ist daher  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , Kristallsoda. An der Luft verwittern die Kristalle rasch und zerfallen unter Abgabe von Kristallwasser in ein lockeres weißes Pulver, beim Glühen wird alles Wasser abgegeben, es entsteht wasserfreies Carbonat, die calcinierte Soda.

Soda.

Pottasche und Soda finden eine ausgedehnte Anwendung zur Überführung von Calciumhydroxyd in Alkali bezw. Natrium nach der Gleichung  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KHO} + \text{CaCO}_3$ , für Alkali. Man kocht nämlich eine Lösung von 1 G. Tl.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10–12 Tl. Wasser mit einer äquivalenten Menge gelöschten Kalkes in einem eisernen (rostfreien) Kessel — eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit darf mit Salzsäure nicht mehr aufbrausen —, läßt das entstehende unlösliche Calciumcarbonat sich absetzen, dampft die abgeglichene klare Lösung in einer Silber- oder Zinnwanne zur Sirupdicke ein und läßt sie in Stangen gegossen erstarren.

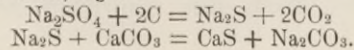
Darstellung von Alkali und Natrium.

In analoger Weise erfolgt die Darstellung des Natriums.

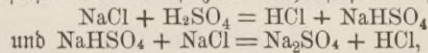
Versuch 16. Wir leiten wie im Versuch 14 in eine konzentrierte Ammoniaklösung  $\text{CO}_2$  bis zur Sättigung ein — primäres Ammoniumcarbonat  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  scheidet sich

Verhalten des  $\text{CO}_2$  zu einer Ammoniaklösung.

Die Darstellung der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren beruht auf der Umkehrung eines Gemisches von Natriumsulfat, Kohle und Kalkstein in der Glühhitze, bei etwa  $900^\circ$ , zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaS}$  und entweichendes  $\text{CO}_2$ ; hierbei wirkt die Kohle erst reduzierend auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , und das entstehende  $\text{Na}_2\text{S}$  setzt sich mit  $\text{CaCO}_3$  in unlösliches  $\text{CaS}$  und lösliches  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  um, welches letztere aus der Schmelze nach dem Prinzip des Gegenstromes durch Wasser von  $40^\circ$  ausgelaugt und weiter auf calcinierte Soda oder Kristallsoda verarbeitet wird. Die Umkehrungen erfolgen nach den Gleichungen



Die Gewinnung des Natriumsulfats aus Steinsalz und Schwefelsäure erfolgt nach den Gleichungen



sie wird in „Sulfatöfen“ ausgeführt und liefert als Nebenprodukt Salzsäure, indem mit dem entweichenden  $\text{HCl}$  Wasser gesättigt wird.

In neuerer Zeit gewinnt man die Alkalien auch durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Sylvin bezw. Rochsalz, wobei man den Kathodenraum vom Anodenraum durch eine poröse Wand, Diaphragma, vollständig trennt. Die nach der Kathode wandernden Natrien spalten hier, unter Abgabe ihrer Elektrizität an den metallischen Leiter, vom Wasser die Hydroxylgruppe ab unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von  $\text{KHO}$  bezw.  $\text{NaHO}$ . Das an der Anode frei werdende Chlor wird als Nebenprodukt zur Herstellung von Chloralkali verwendet.

Daselbe Verfahren findet ebenso zur Darstellung von Soda aus einer Rochsalzlösung Anwendung, indem man in die alkalische Lösung im Kathodenraum  $\text{CO}_2$  leitet und das sich auscheidende primäre Natriumcarbonat durch Glühen in calcinierte Soda überführt.

als weißes geruchloses in Wasser schwer lösliches Pulver aus nach der Gleichung  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Das Salz hält sich in trockenem Zustande an der Luft unverändert, verliert aber in wärriger Lösung allmählich  $\text{CO}_2$  und verwandelt sich in das sekundäre Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :  $2 \text{NH}_4\text{HCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , während umgekehrt letzteres in fester Form an der Luft  $\text{NH}_3$  verliert (Geruch nach  $\text{NH}_3$ ) und in das primäre übergeht nach der Gleichung  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$ .

Versuch 17. Ammoniumcarbonat wird in einem Reagenzglaschen erhitzt — unter Abscheidung von Wasser verflüchtigt sich das Salz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; die entweichenden Dämpfe färben rotes Lackmuspapier blau.

Die Ammoniumcarbonate erleiden wie alle Ammoniumverbindungen beim Erhitzen eine Zersetzung und zwar in die gasförmigen Produkte  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  neben  $\text{H}_2\text{O}$ , und finden daher wie auch  $\text{NaHCO}_3$ , als „Backpulver“ unter dem Namen Hirschhornsalz im Haushalt Verwendung. Hirschhornsalz ist im wesentlichen ein wechselndes Gemenge von primärem und sekundärem Ammoniumcarbonat und wurde früher durch trockne Destillation von Horn, Klauen, Knochen und anderen tierischen Substanzen dargestellt. Gegenwärtig erhält man es durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumchlorid oder -sulfat mit Calciumcarbonat.

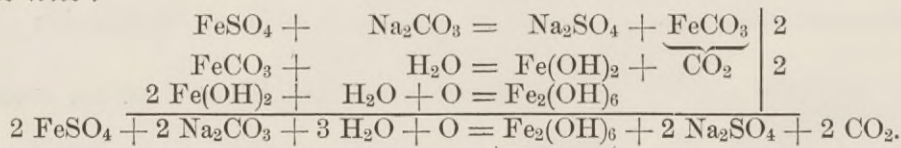
Verhalten  
der Soda zu  
Salzlösungen.

Versuch 18. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer verdünnten Lösung von Calciumchlorid Sodalösung — es fällt ein gallertartiger Niederschlag von  $\text{CaCO}_3$  nach der Gleichung  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ . Der Niederschlag ist gallertartig-amorph, wird aber nach einiger Zeit körnig-kristallinisch und zwar nimmt er die Formen des Kalkspats an; schneller geht die Umwandlung des amorphen Zustandes in den kristallinischen beim Sieden der Flüssigkeit vor sich, wobei die Kristalle die Form des Arragonits annehmen. Die Kalkinterbildungen aus heißen Quellen bestehen aus Arragonit.

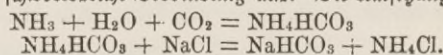
Ein gleiches Verhalten zeigt Soda zu einer Lösung eines Baryumsalzes, Baryumchlorid oder -nitrat — es fällt weißes Baryumcarbonat aus, das sich vom Baryumsulfat durch sein Verhalten zu Salzsäure unterscheidet, durch die es unter Aufbrausen gelöst wird.

Versuch 19. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol Soda — es fällt Ferrocyanat als weißer voluminöser Niederschlag, der sich bald grün färbt, in Berührung mit Luft dunkler wird und schließlich in rotbraunes Ferrhydroxyd übergeht.

Den Übergang von Ferrocyanat  $\text{FeCO}_3$  in Ferrhydroxyd  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kann man sich so vorstellen, daß im Molekül  $\text{FeCO}_3$  der Säurerest  $\text{CO}_3$  unter Eintritt von  $\text{H}_2\text{O}$  und Abspalten von  $\text{CO}_2$  durch die Hydroxylgruppe  $(\text{OH})_2$  ersetzt wird, und das entstandene Ferrohydroxyd  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  durch den Sauerstoff der Luft zu Ferrhydroxyd oxydiert wird:



Sättigt man eine konzentrierte Kochsalzlösung mit  $\text{NH}_3$  und leitet  $\text{CO}_2$  unter Druck ein, so scheidet sich primäres Natriumcarbonat als schwerlösliche Verbindung aus. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen

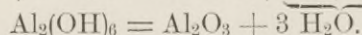
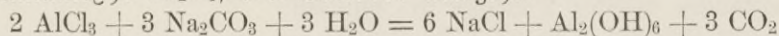


Hierauf gründete Solvay (1866) ein Verfahren der Sodagewinnung, das als Ammoniak-Sodaprozeß bezeichnet wird; dasselbe ist geeignet, das Leblanc'sche Verfahren ganz zu verdrängen.

Versuch 20. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  Soda — es fällt unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung sofort rotbraunes Ferrihydroxyd nach der Gleichung  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 3 \text{CO}_2$ .

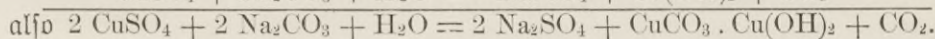
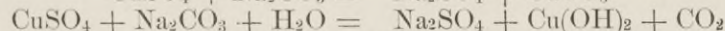
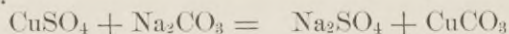
Ferrifarbonat gibt es nicht.

Ein gleiches Verhalten zeigt Soda zur Lösung eines Aluminiumsalzes z. B. Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3$  — es fällt Aluminiumhydroxyd  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  als weißer Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Aluminiumoxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d. i. Tonerde übergeht:



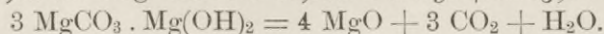
Ferrihydroxyd und Aluminiumhydroxyd sind so schwache Basen, daß sie mit der schwachen Kohlensäure keine Salze bilden.

Versuch 21. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4$  Soda — es fällt unter kaum merklicher  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet als „Bremer Grün“ als Malerfarbe Verwendung findet. Wir erhitzen eine Probe des getrockneten Niederschlages in einem mit Ableitungsröhr versehenen Reagenzglas oder einer „Eprouvette“ und leiten das entweichende Gas in Kalkwasser — die Wandung des Gefäßes beschlägt sich mit Wasser, das Kalkwasser wird getrübt, das entweichende Gas ist also  $\text{CO}_2$ . Der Niederschlag ist demnach eine Verbindung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und  $\text{CuCO}_3$ , also basisches Kupfercarbonat, das dadurch entsteht, daß von je 2 Mol.  $\text{CuSO}_4$  in dem einen der Säurerest durch  $\text{CO}_3$ , in dem andern unter Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  und Abspaltung von  $\text{CO}_2$  durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:



Das basische Carbonat ist durch Glühen in schwarzes Kupferoxyd übergegangen nach der Gleichung  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 = 2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  findet sich in der Natur als Malachit.

Die Salzlösungen einiger anderen Metalle, wie Magnesium, Zink, Blei, werden durch Soda ebenfalls als basische Carbonate gefällt, doch zeigen diese je nach der Temperatur und Konzentration der Lösungen eine wechselnde Zusammensetzung, sie sind im allgemeinen um so basischer, je höher die Temperatur und je größer die Verdünnung der betr. Lösung ist. Das als Anstrichfarbe bekannte Bleiweiß hat annähernd die Zusammensetzung  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; die in der Medizin angewandte Magnesia alba ist meistens  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ . Als gebrannte Magnesia oder Magnesia usta bezeichnet man das durch Glühen der Magnesia alba erhaltene Magnesiumoxyd:



Die Lösungen der Metalle zeigen also zu einer Sodaulösung, ebenso zu Pottasche ein dreifaches Verhalten. Es werden gefällt

als normale Carbonate: die Erdalkalimetalle (Calcium, Baryum), sowie Eisen und Mangan in den Drydsalzen,

als basische Carbonate: Magnesium, Zink, Blei, Kupfer,

als Hydroxyde: Eisen in den Drydsalzen und Aluminium.

1. Die sekundären Carbonate sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle in Wasser unlöslich,
2. die primären Carbonate der Alkalimetalle sind in Wasser schwer löslich, die anderer Metalle, wie des Calciums, Magnesiums und Eisens existieren nur in  $\text{CO}_2$ -haltiger Lösung,

Allgemeine  
Eigenschaften  
der Carbonate.

3. die Carbonate aller Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle und des Baryums, erleiden in der Glühhitze eine Zersetzung in das Oxyd des betreffenden Metalls und entweichendes Kohlendioxyd,
4. sämtliche Carbonate werden durch andere Säuren unter Aufbrausen von  $\text{CO}_2$  in die Salze der betr. Säure übergeführt.

Vorkommen  
der Carbonate  
in der Natur.

Carbonate sind in der Natur weit verbreitet und zwar meist als normale, seltener als basische. Die normalen gehören 2 Reihen an, nämlich

I. Reihe, isomorph mit Kalkspat, also rhomboedrisch:

Magnesitspat  $\text{MgCO}_3$  farblos, selten weiß, meist gelblich bis schwärzlich grau gefärbt, Härte = 4—4,5; spec. G. = 3.

Dolomit  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$  farblos oder weiß, meist licht gefärbt,  $\text{H.} = 4$ , sp. G. = 2,9, in dichten Massen ganze Gebirgszüge bildend.

Eisenspat oder Spateisenstein (Siderit)  $\text{FeCO}_3$ , gelblich-grau bis braun,  $\text{H.} = 4$ , sp. G. = 3,8, liefert vorzügliches Material für die Gewinnung von Eisen und Stahl.

Manganspat  $\text{MnCO}_3$ , rosenrot bis himbeerrot,  $\text{H.} = 4$ , sp. G. = 3,5.

Zinkspat  $\text{ZnCO}_3$ , farblos, doch oft verschiedenartig gefärbt,  $\text{H.} = 5$ , sp. G. = 4,1—4,5, in dichten Massen mit anderen Zinkerzen als Galmei eins der wichtigsten Erze zur Gewinnung des Zinks.

II. Reihe, isomorph mit Arragonit, also rhombisch:

Witherit  $\text{BaCO}_3$ , farblos, meist licht graulich oder gelblich gefärbt,  $\text{H.} = 3$ —3,5 sp. G. = 4,2—4,3.

Cerussit oder Weißbleierz  $\text{PbCO}_3$ , farblos, oft weiß, aber auch grau bis schwarz gefärbt, selten grün oder rot,  $\text{H.} = 3$ —3,5, sp. G. = 6,5, dient zugleich mit anderen Bleierzen zur Gewinnung von Blei.

Von basischen Carbonaten sind zu erwähnen:

Malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  monoklin, grün,  $\text{H.} = 4$ , sp. G. = 3,7—4, die dichten Varietäten zu Schmuckfachen verarbeitet.

Kupferlasur,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , monoklin, blau,  $\text{H.} = 3,5$ —4, sp. G. = 3,7, gehört mit dem Malachit zu den wertvollsten Erzen für die Kupfergewinnung.

Kohlen-  
oxyd,  $\text{CO}$ .

Läßt man durch Kohlendioxyd andauernd elektrische Funken schlagen, so zersetzt es sich in CO und Sauerstoff,  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ ; auch beim Erhitzen auf  $1300^\circ$  erleidet es eine teilweise Zersetzung (Dissociation) in dieselben Bestandteile.

Der Kohlenstoff bildet also außer Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  noch eine niedere Verbindung mit Sauerstoff, Kohlenmonoxyd CO, schlechtthin als Kohlenoxyd bezeichnet. Diese Verbindung tritt auf als Produkt unvollständiger Oxydation, wenn Kohle bei unzureichendem Luftzutritt verbrannt wird,  $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ , ferner als Reduktionsprodukt von  $\text{CO}_2$ , z. B. wenn man letzteres über glühende Kohlen leitet,  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ , wobei, wie aus der Gleichung ersichtlich, aus 1 Vol.  $\text{CO}_2$  2 Vol. CO entstehen; auch durch Zerlegung des Wassers mittels Kohlenstoff entsteht CO neben Wasserstoff, wenn man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet,  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$ . Dieses Gemenge wird als Wassergas bezeichnet und findet in der Technik zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken Verwendung, namentlich in den Vereinigten Staaten. Bei seiner Gewinnung hat man für hohe Temperatur Sorge zu tragen, da bei Erniedrigung derselben der Vorgang nach der Gleichung  $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$  verläuft.

Eigenschaften  
des Kohlen-  
oxyds.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas vom sp. G. 14, entsprechend dem Molekulargewichte  $\text{CO} = 28$ ; es hat also die Dichte des Stickstoffs, mit dem es auch in den meisten physikalischen Eigenschaften übereinstimmt, so in Bezug auf

seine geringe Löslichkeit in Wasser und die kritischen Größen, die bei beiden Gasen wenig verschieden sind, nämlich:

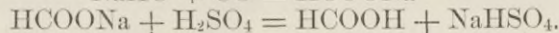
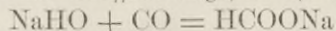
die kritische Temp. für CO ist  $-141^{\circ}$ , für  $N_2$   $-146^{\circ}$ ,

der kritische Druck " " " 35 Atm. " " 35 Atm.

Das Kohlenoxyd ist aber im Gegensatz zum Stickstoff sehr giftig, es geht mit dem Farbstoff der roten Blutkörperchen, dem Hämoglobin, eine unlösliche Verbindung ein und macht jene unfähig, den eingeatmeten Sauerstoff zu transportieren — es tritt beim Einatmen von CO schon in sehr geringen Mengen der Tod ein. (Verbot der Ofenklappen).

CO erteilt dem Wasser keinerlei saure Eigenschaften, es ist also ein indifferentes Oxyd. Leitet man aber das Gas über erhitztes Natron, so verbindet es sich damit zu  $HCOONa$ ; destilliert man diese Verbindung mit Schwefelsäure, so erhält man eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark ätzender Wirkung, deren Siedepunkt nahe dem des Wassers liegt; es ist Ameisensäure  $HCOOH$ :

Verhalten  
zu Wasser,  
Ameisen-  
säure.



Durch Erwärmen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure kann ihr Wasser entzogen werden — CO entweicht:  $HCOOH = H_2O + CO$ ; das Kohlenoxyd CO kann also als das Anhydrid der Ameisensäure angesehen werden, wie  $CO_2$  das Anhydrid der Kohlensäure ist.

Die Ameisensäure, die in den Giftdrüsen von Hautflüglern und in den Brennelementen enthalten ist, ist der einfachste Vertreter der organischen Carbonsäuren, die sich von den unorganischen Oxydsäuren dadurch unterscheiden, daß in ihnen die Hydroxylgruppe OH stets mit der zweiwertigen Carbonylgruppe  $=CO$  zu der einwertigen Atomgruppe  $-COOH$ , der sogenannten Carboxylgruppe, verbunden ist. Nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann durch Metall unter Bildung eines Salzes ersetzt werden;  $HCOONa$  ist also das Natriumsalz der Ameisensäure, Natriumformiat.

Das an den Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom in der Ameisensäure, deren

Konstitution durch die Formel  $H - \overset{O}{\underset{||}{C}} - OH$  ausgedrückt werden kann, kann nicht durch Metall, wohl aber durch beliebige einwertige Atomgruppen, organische Radikale, ersetzt werden, also auch durch die Carboxylgruppe selbst  $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ ; man erhält so den einfachsten

Vertreter einer zweibasischen Carbonsäure, welche die Carboxylgruppe zweimal enthält, das ist die Oxalsäure oder Kleesäure, deren Salze als Oxalate zu bezeichnen sind. Das unter dem Namen Kleesalz in den Handel kommende Salz ist primäres Kaliumoxalat  $C_2O_4HK$ , das in den Säften des Sauerklees (Oxalis) und des Sauerampfers enthalten ist, es ist, ebenso wie die Oxalsäure selbst, ein starkes Gift. Die Oxalsäure bietet uns das bequemste Mittel zur Darstellung von Kohlenoxyd.

Versuch 22. Wir erhitzen in einem Kochfläschchen Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure — es tritt eine lebhafte Gasentwicklung auf. Indem die Schwefelsäure von der Oxalsäure Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser abspaltet, entweicht ein Gemisch

von CO und  $CO_2$ :  $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = CO + CO_2$ . Wir leiten das Gemisch der beiden Gase mittelst einer Woulffschen Flasche durch konzentrierte Kalilauge —  $CO_2$  wird

Im großen wird Oxalsäure durch Erhitzen von Sägespänen mit Natrium auf  $248-250^{\circ}$  an Natrium gebunden als Natriumoxalat  $C_2O_4Na_2$  erhalten; dieses in Wasser leicht lösliche Salz wird durch Umfegung mit einem Calciumsalz in unlösliches Calciumoxalat  $C_2O_4Ca$  übergeführt und hieraus durch Schwefelsäure die freie Oxalsäure abgeschieden, die aus der Lösung mit  $2 H_2O$  in monoklinen Prismen kristallisiert.

abforbiert; das allein entweichende CO lassen wir durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr austreten und entzünden es — es verbrennt mit schön blauer Flamme, die sehr leicht verlöscht:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ .

Kohlenoxyd verbindet sich erst bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, besitzt also eine hohe Entzündungstemperatur. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, das besonders bei der Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen bezw. Dryden eine bedeutende Rolle spielt; andererseits tritt es bei der Reduktion anderer Dryde, wie Zinkoxyd, durch Kohle als Drydationsprodukt auf,  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ . Das Kohlenoxyd besitzt eine große Heizkraft und wird daher in besonders konstruierten schachtförmigen „Generatoröfen“ dargestellt und findet (mit Stickstoff gemengt) als Generatorgas technische Verwendung. Als Mischgas oder Dowsongas bezeichnet man ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas.

Schwefel-  
kohlenstoff.

Wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel zu der dem Kohlendioxyd entsprechenden Verbindung Kohlendisulfid oder Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$ . Indem man die entweichenden Dämpfe in einer kühl gehaltenen Vorlage verdichtet, erhält man die Verbindung als eine farblose, bewegliche, das Licht stark brechende, giftige, erst bei  $-116^\circ$  erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und dem spec. Gew. 1,29 bei  $0^\circ$ .  $\text{CS}_2$  ist sehr flüchtig und siedet schon bei  $47^\circ$ , es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ :  $\text{CS}_2 + 3 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{SO}_2$ .

Versuch 23. Wir füllen einen aufrecht stehenden Glaszylinder mit Sauerstoff, indem wir das Ableitungsrohr bis auf den Grund führen, bringen in dem Zylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff (ev. durch leichtes Erwärmen) zum Verdunsten und mischen die Dämpfe durch mehrmaliges Hin- und Herneigen des mit einer Glasplatte verschlossenen Cylinders mit dem Sauerstoff — das Gemenge explodiert beim Annähern eines glimmenden Spanes heftig.

Schwefelkohlenstoff besitzt eine sehr niedrige Entzündungstemperatur, er ist daher in der Nähe einer Flamme mit Vorsicht zu benutzen.

Schwefelkohlenstoff ist, wie bereits früher gezeigt, ein vortreffliches Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor, desgleichen löst er Jod, Kautschuk und fette Öle, ist aber selbst unlöslich in Wasser und kann daher zur Vermeidung seiner Verdunstung unter Wasser aufbewahrt werden.

Versuch 24. Wir bringen in einem Reagenzglas einige Schüppchen Jod in Wasser zur Lösung — die Flüssigkeit färbt sich schwach braun; Jod ist nur wenig löslich in Wasser. Wir schütteln die von ungelöstem Jod abgeessene Lösung mit Schwefelkohlenstoff — letzterer nimmt eine prächtig violette Färbung an, die darüber stehende wässrige Flüssigkeit erscheint farblos. Jod ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, doch bleibt ein Teil desselben noch im Wasser gelöst und zwar teilt sich der Stoff zwischen beiden Lösungsmitteln so, daß seine Konzentrationen in beiden ein konstantes Verhältnis aufweisen (Teilungsgesetz). Das Verhältnis ist für Jod in Wasser und Schwefelkohlenstoff 1:200 (Ostwald, Grundlinien), d. h. 1 ccm Wasser enthält 200 mal weniger Jod gelöst als 1 ccm Schwefelkohlenstoff, und dieses Verhältnis bleibt innerhalb gewisser Grenzen dasselbe, unabhängig von den Mengen der Lösungsmittel und des gelösten Stoffes.

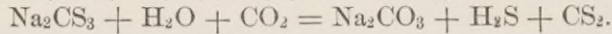
Sulfo-  
oder Thio-  
kohlenäure.

Wie Kohlendioxyd von Natronlauge unter Bildung von Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abforbiert wird, so löst sich Schwefelkohlenstoff in einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$ , indem es sich mit diesem zu  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  verbindet,  $\text{Na}_2\text{S} + \text{CS}_2 = \text{Na}_2\text{CS}_3$ .  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  ist anzusehen als kohlenfaures Natrium, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, es ist also ein Sulfosalz, nämlich das Natriumsalz der Sulfo- oder Thiokohlenäure  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , die im Gegensatz zur Kohlenäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  frei



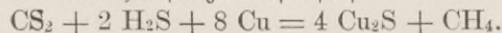
existiert und sich durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Salzes als rotbraune, ölige, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit ausscheidet,  $\text{Na}_2\text{CS}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CS}_3 + 2\text{NaCl}$ . Die Säure ist nicht beständig, sondern zerfällt langsam in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CS}_2$ , daher kann  $\text{CS}_2$  gewissermaßen als das Anhydrid der Thiokohlenensäure angesehen werden.  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  ist Natriumsulfo- oder thio karbonat.

Auf der langsamen Zersetzung der Thiokohlenensäure einerseits und der giftigen Wirkung des entstehenden Schwefelkohlenstoffs neben Schwefelwasserstoff andererseits beruht die Verwendung des Natriumthio karbonats zur Vertilgung der Reblaus, indem durch Einwirkung der in der Luft und im Boden vorhandenen Kohlenensäure aus dem Salze die Thiokohlenensäure bezw. ihre Zersetzungsprodukte freigemacht werden:



Von den außerordentlich zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit Wasserstoff eingeht, und welche in der organischen Chemie, der Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, behandelt werden, sollen nur 3 hervorgehoben werden, nämlich Methan  $\text{CH}_4$ , Äthylen  $\text{C}_2\text{H}_4$  und Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das Grubengas oder Methan  $\text{CH}_4$ . Wie an früherer Stelle gelegentlich der Vertigheit der Elemente erwähnt, entsteht es überall wo organische Stoffe bei Luftabschluß in Verwesung übergehen, z. B. in Kohlenbergwerken und Sümpfen, daher auch Sumpfgas genannt. In vielen Orten, z. B. in Pennsylvanien und bei Baku am kaspischen Meere entströmt es in großen Mengen der Erde und findet dort technische Verwendung. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation organischer Substanzen, insbesondere des Holzes und der Steinkohlen, und ist daher ein wesentlicher Bestandteil des Leuchtgases. „Synthetisch“ wird es erhalten, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspäne leitet, wobei sich das Kupfer mit dem Schwefel zu Kuprosulfid  $\text{Cu}_2\text{S}$  verbindet —  $\text{CH}_4$  entweicht:



Das Methan ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas, sein spec. Gewicht ist 8, entsprechend dem Molekulargewichte der Verbindung  $\text{CH}_4 = 16$ ; es ist also nur etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  mal so schwer als atmosphärische Luft und demnach ein leichter Kohlenwasserstoff. Es brennt mit schwach leuchtender Flamme:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und gibt mit Luft gemengt ein heftig explodierendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlenruben). Aus der Verbrennungsgleichung ergibt sich, daß 1 Vol. Methan zu seiner Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff also 10 Vol. Luft braucht. Damit das Gemenge explosiv bleibt, darf es nicht weniger als 6 und nicht mehr als 14 Vol. Luft auf 1 Vol. Methan enthalten. Gemenge, die außerhalb dieser Grenzen liegen, können zwar durch Erhitzen zur Reaktion gebracht werden, explodieren aber nicht mehr, weil die Flamme verlöscht, auch wenn man an einer Stelle Entzündung bewirkt hat (Ostwald). Infolge der Verdünnung wird die Temperatur der nächstliegenden Gas-  
 teilchen unter ihre Entzündungstemperatur herabgesetzt.

Das Äthylen entsteht neben Methan bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen und anderen Kohlenstoffverbindungen und ist daher ebenfalls im Leuchtgase enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Erwärmen von 1 G. Äl. Alkohol mit 6 G. Äl. konzentrierter Schwefelsäure. Alkohol hat die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; durch Einwirkung von Schwefelsäure wird ihm Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entzogen —  $\text{C}_2\text{H}_4$  entweicht:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4$ .

Das Äthylen ist ein farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes Gas. Sein spezifisches Gewicht wird experimentell gleich 14 gefunden, mithin ist sein Molekulargewicht = 28, seine Formel ist also nicht  $\text{CH}_2$ , sondern  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder  $\begin{array}{c} \text{C} = \text{H}_2 \\ \parallel \\ \text{C} = \text{H}_2 \end{array}$

Verbindungen  
des Kohlen-  
stoffs mit  
Wasserstoff.

Methan  
oder  
Grubengas.

Äthylen  
oder  
äthylbildendes  
Gas,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

(Strukturformel); da es fast so schwer wie atmosphärische Luft ist, gehört es zu den schwereren Kohlenwasserstoffen. Durch Abkühlung und Druck (krit. Temp. +10°, krit. Druck 51,7 Atm.) kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, deren Siedepunkt bei -102° liegt, und da es beim Verdunsten nicht fest wird — es erstarrt erst im siedenden Sauerstoff — so eignet es sich zur Verflüssigung anderer Gase. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es zunächst in Methan und freien Kohlenstoff zerlegt wird:  $C_2H_2 = CH_4 + C$ ; das Methan verbrennt zuerst und bringt die Kohlenteilchen zum Glühen, die dann zu  $CO_2$  verbrennen. Die Leuchtkraft des Leuchtgases ist vorwiegend durch die Anwesenheit dieses Gases bedingt. Mit Chlor gibt es die ölartige Verbindung  $C_2H_2Cl_2$ , Äthylenchlorid, und wird daher auch ölbildendes Gas genannt.

Acetylen,  
 $C_2H_2$ .

Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, der durch direkte Vereinigung des Kohlenstoffs mit freiem Wasserstoff erhalten werden kann, nämlich im elektrischen Flammenbogen, den man zwischen 2 Kohlenstippen in einem mit Wasserstoff gefüllten Glasbolben oder Cylinder übergehen läßt.

Das reine Acetylen ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch (nach Ostwald geruchlos), in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol; es gehört wie Äthylen zu den schwereren Kohlenwasserstoffen, da es mit dem spezifischen Gewicht 13 nur wenig

leichter als Luft ist, seine Strukturformel ist  $\begin{array}{c} C-H \\ ||| \\ C-H \end{array}$ . Es wird sehr leicht durch Ein-

wirkung von Wasser auf Calciumcarbid  $CaC_2$  gewonnen unter gleichzeitiger Bildung von gelöschtem Kalk nach der Gleichung  $CaC_2 + 2 H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$ . Das auf diese Weise gewonnene Acetylen ist mannigfach verunreinigt, u. a. durch Phosphorwasserstoff  $PH_3$ , der aus dem im Calciumcarbid enthaltenen Phosphorcalcium  $Ca_3P_2$ , in analoger Weise wie  $C_2H_2$  aus  $CaC_2$ , entsteht:  $Ca_3P_2 + 6 H_2O = 3 Ca(OH)_2 + 2 PH_3$ ; es besitzt daher einen penetranten Geruch.

Versuch 25. Wir bringen in eine Schale mit Wasser, das zur Vermeidung einer zu stürmischen Entwicklung etwa 20% Zucker gelöst enthält, einige Stückchen Calciumcarbid, stülpen einen mit Ableitungsrohr versehenen Trichter darüber und entzünden, nachdem die Luft unter dem Trichter ausgetrieben ist, das Gas, das wir durch ein in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen austreten lassen — es brennt mit hellleuchtender stark rußender Flamme. Unter Anwendung eines besonders konstruierten Brenners mit 2 feinen einander schräg zugewendeten Öffnungen verbrennt das Gas mit blendend weißem Licht, wie durch den Versuch mit dem Acetylenapparat gezeigt wird.

Acetylenlicht spielt durch das seit dem Jahre 1894 eingeführte Calciumcarbid im Beleuchtungswesen eine bedeutende Rolle und dient unter anderem namentlich zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen.

Da das Acetylen sich zugleich mit dem Methan und Äthylen bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bildet, ist es ebenfalls im Leuchtgase enthalten; es erteilt ihm den durchdringenden Geruch und steigert die Leuchtkraft der Flamme.

Leuchtgas.

Versuch 26. Wir bringen in einer Retorte, die mit einer doppelt tubulierten mit Ableitungsrohr versehenen Vorlage luftdicht verbunden ist, kleine Steinkohlenstückchen zu starkem Glühen — Dämpfe entweichen, die sich zum Teil in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichten, zum Teil als Gase aus dem Ableitungsrohre entweichen. Die Flüssigkeit in der Vorlage besteht aus 2 Schichten, nämlich dem dicken schwarzbraunen am Boden sich ansammelnden Steinkohlenteer und einer darüber lagernden wäbrigen ammoniakhaltigen Flüssigkeit, dem Gaswasser, (vergl. I S. 32), das entweichende Gas ist Leuchtgas, das wir durch eine feine Spitze austreten lassen und entzünden. Wird die trockne Destillation, die in dem Versuch im kleinen zur Anschauung

gebracht wird, bei genügend hoher Temperatur lange genug fortgesetzt, so bleibt in der Retorte Kohlenstoff in Form von Koks als ein 4tes Produkt zurück.

Bei der Gewinnung des Leuchtgases im großen handelt es sich im wesentlichen darum, die entstehenden Produkte in angemessener Weise von einander zu trennen und das Gas von störenden bezw. schädlichen Beimengungen zu reinigen. Der Verlauf des Verfahrens ist kurz folgender: Steinkohlen werden in zerkleinertem Zustande in horizontal liegenden röhrenförmigen Retorten von elliptischem Querschnitt geglüht. Die zunächst gasförmig entweichenden Produkte werden durch senkrecht stehende Röhren in die cylindrische Teervorlage (Hydraulik) geleitet, wo der größte Teil des Teers abgeschieden wird und kontinuierlich in ein Bassin abfließt; hierauf gelangen die Gase mit einer Temperatur von etwa  $60^{\circ}$  in die Kondensatoren, ein System von senkrechten von kaltem Wasser umspülten Röhren, in denen die Reste von Teer abgeschieden werden. Die weitere Fortführung der Gase erfolgt nun durch eingeschaltete Saug- bezw. Druckapparate, die Erhaustoren. Diese treiben das Gas durch mehrere hinter einander liegende mit Koks gefüllte Eisenblechcylinder, die Scrubber, in denen durch entgegenströmendes Wasser Ammoniak und Ammonverbindungen abgeschieden werden. Das soweit gereinigte Gas enthält noch Schwefelverbindungen, insbesondere  $H_2S$ , sowie Verbindungen von Kohlenstoff und Stickstoff neben  $CO_2$ . Um es hiervon zu befreien, leitet man es durch die Reiniger, das sind luftdicht geschlossene eiserne Kästen, in denen auf übereinander liegenden Hürden ein Gemisch von Sägespänen und Raseneisenstein,  $Fe(OH)_3$ , ausgebreitet ist. Die Abscheidung des Schwefelwasserstoffs erfolgt nach der Gleichung  $2 Fe(OH)_3 + 3 H_2S = Fe_2S_3 + 6 H_2O$ . Soll gleichzeitig vorhandenes  $CO_2$  entfernt werden, so mischt man der Reinigungsmasse gelöschten Kalk bei. (Regeneration der Reinigungsmasse durch Lagern von  $Fe_2S_3$  an der Luft, wobei unter Mitwirkung der Feuchtigkeit wieder  $Fe(OH)_3$  entsteht n. d. Gl.  $2 Fe_2S_3 + 3 O_2 + 6 H_2O = 4 Fe(OH)_3 + 6 S$ ). Das auf diese Weise von fremden Bestandteilen befreite Gas wird in einem Gasbehälter, Gasometer, gesammelt und von hier nach den Verbrauchsstellen geleitet. Zur Feststellung des Konsums dienen sinnreich eingerichtete Gasuhren.

Das Leuchtgas besteht durchschnittlich aus 52 % Wasserstoff, 33 % Methan, 4 % schweren Kohlenwasserstoffen wie Äthylen, Acetylen und „Abkömmlingen“ dieser Verbindungen, 3 % Kohlenoxyd und 3 % Kohlendioxyd und Stickstoff. Die Helligkeit der Gasflammen wird bedingt durch die schweren Kohlenwasserstoffe; wird bei der Destillation die Temperatur zu hoch gehalten, so spalten diese sich in Methan und freien Kohlenstoff (Retortenkohle), wobei das Gas an Leuchtkraft Einbuße erleidet. Seinen Geruch verdankt es dem Acetylen, seine Giftigkeit ist hauptsächlich durch vorhandenes Kohlenoxyd bedingt.

Natur  
der Flamme.

Jede chemische Vereinigung eines Stoffes mit einem Gase, welche von einer Lichtentwicklung begleitet ist, bezeichnen wir als Verbrennung. Manche Stoffe, wie Schwefel und Phosphor, und von den Metallen Magnesium und Zink, verbrennen mit Flamme; sie haben die gemeinsame Eigenschaft, bei der Verbrennungstemperatur in den gasförmigen Zustand überzugehen. Stoffe wie Kohle, Eisen, Kupfer gehen beim Verbrennen nicht in Dampfform über, sie verbrennen ohne Flamme nur unter Erglühen. Organische Stoffe wie Holz, Steinkohle, Talg, Stearin u. dgl. sind zwar selbst nicht flüchtig, brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einfluß der Hitze in brennbare gasförmige Verbindungen zersetzt werden, wie man sich leicht durch Entzünden eines Holzspanes oder Fidibus über dem Cylinder einer brennenden Lampe überzeugen kann. Die Flamme ist daher nichts anderes als ein verbrennendes zum Glühen erhitztes Gas.

Versuch 27. Ein gewöhnlicher bauchig erweiterter Lampencylinder kann durch einen doppelt durchbohrten Korken verschlossen werden. Durch die eine Durchbohrung führen wir ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an die Gasleitung angeschlossen

Verbrennung  
— eine relative  
Erscheinung.

wird, durch die andere einen etwa 5 mm weiten etwas höher reichenden Korkbohrer, der mit der Luft kommuniziert. Wir entzünden das an der Mündung des etwas ausgezogenen Glasrohres austretende Gas und verschließen den in einem Retortenhalter senkrecht gehaltenen Cylinder mit dem Korken; sodann lassen wir allmählich reichlicher Leuchtgas zuströmen und bemerken, daß die Flamme sich von der Mündung des Glasrohres abhebt und langsam in die Höhe steigt, wobei sie auch auf die Mündung des Korkbohrers überspringt — wir haben dann die Erscheinung, daß im Cylinder Luft in Leuchtgas, außerhalb Leuchtgas an der Luft brennt. Ebenso wie Luft bezw. Sauerstoff in Leuchtgas brennt, brennt auch Sauerstoff oder Chlor in Wasserstoff, wie durch entsprechende Versuche gezeigt werden kann. Auch feste Verbindungen, welche, wie chlorsaures Kalium, leicht Sauerstoff zur Verbrennung hergeben, sind in diesem Sinne in einem brennbaren gasförmigen Mittel brennbar.

Versuch 28. Wir lassen an einer Gaslampe mit „Argandbrenner“ Leuchtgas in den Cylinder eintreten und entzünden es an der Mündung desselben; sodann erhitzen wir mittels Verbrennungslöffels in der Flamme chlorsaures Kalium bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung und senken darauf den Löffel in den mit Leuchtgas gefüllten Cylinder — das chlorsaure Kalium verbrennt mit glänzender violett gefärbter Sauerstoffflamme.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird hauptsächlich durch die Natur der in ihr enthaltenen glühenden Substanzen und durch ihre Temperatur bedingt. Glühende Gase, wie Wasserstoff und Grubengas, brennen mit schwach leuchtender Flamme, ebenso brennt Schwefel an der Luft mit wenig leuchtender, dagegen in reinem Sauerstoff mit glänzender Lichtentwicklung, was darauf zurückzuführen ist, daß im letzteren Falle die Verbrennungstemperatur eine höhere ist als im ersteren, wo ein Teil der Wärme zum Erhitzen des verdünnenden Stickstoffs verbraucht wird; auch die Helligkeit der Acetylenflamme beruht auf ihrer hohen Temperatur. Die festen Stoffe, die das Leuchten bedingen, können verschiedener Natur sein. Beim Verbrennen von Phosphor und Magnesium sind es die Verbrennungsprodukte selbst, welche ins Glühen geraten; im Drummondschen Kalklicht leuchtet das zur Weißglut erhitzte Calciumoxyd, im Auer-schen Gasglühlicht das aus Thoriumoxyd und 1% Ceroyd bestehende Gewebe des „Strumpfes“, das durch eine verhältnismäßig kleine nicht leuchtende Flamme zu lebhaftem Glühen gebracht wird. In unseren gewöhnlichen Kerzen-, Öl- oder Gasflammen endlich sind es ausgeschiedene zur Weißglut erhitzte Kohlenstoffteilchen, die das Leuchten bewirken.

Die Kerzen-  
flamme.

Versuch 29. Wir entzünden eine Stearinkerze — die Flamme läßt 3 Teile unterscheiden, nämlich einen inneren dunklen Kern, einen denselben umgebende leuchtende Hülle und einen äußeren sehr wenig leuchtenden Saum. Wir führen in den dunklen Kern das eine Ende einer zweifach gebogenen dünnen Glasröhre — am anderen Ende des Röhrchens lassen sich austretende Gase entzünden; der dunkle Kern besteht aus unverbrannten Gasen, den Zersetzungsprodukten des Stearins, das in flüssigem Zustande im Dochte aufsteigt und in der Flamme in ähnlicher Weise wie bei der trocknen Destillation zerfällt wird. Wir halten endlich in die leuchtende Hülle einen Porzellandeckel — er beruht; die Hülle enthält glühende Kohlenstoffteilchen, die durch Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe insbesondere des Äthylens frei geworden; im äußersten von der Luft umgebenen Saume findet vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  statt.

Thorium und Cer sind 2 selten: dem Zinn bezw. Aluminium nahestehende Metalle, die in einigen skandinavischen, amerikanischen, z. T. auch grönländischen Mineralien vorkommen. Sie verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit noch intensiverem Lichte als Magnesium, daher werden ihre Oxyde zur Herstellung der Auer-schen Glühstrümpfe verwendet. Indem man die aus Baumwolle hergestellten Strümpfe mit den Lösungen der Nitrate dieser Metalle durchtränkt und nach dem Trocknen verglüht, bleiben ihre Oxyde in Form des Gewebes in sehr fein zerteiltem Zustande zurück und liefern die zum Gebrauch fertigen Glühstrümpfe.

Flammen, deren Leuchten durch glühenden Kohlenstoff bedingt ist, können entleuchtet werden, wenn man den Kohlenstoff schon innerhalb der Flamme zum Verbrennen bringt, was durch Zuführung von Luft erreicht werden kann, indem man entweder in die Flamme Luft bezw. Sauerstoff hineinbläst z. B. unter Anwendung des Lötrohres oder einer Gebläselampe, oder indem man das zu verbrennende Gas mit so viel Sauerstoff mischt, als zur vollständigen Verbrennung des abgetrennten Kohlenstoffs erforderlich ist, wie es durch den „Bunsenschen Brenner“ erreicht wird. Mit dem Bunsenschen Brenner kann man, wie der Versuch lehrt, nach Belieben eine leuchtende oder nichtleuchtende Flamme erzeugen, je nachdem man die Zuglöcher schließt oder öffnet. Läßt man zu viel Luft zuströmen, so schlägt die Flamme zurück und brennt nur an der Austrittsstelle des Gases weiter, gleichzeitig macht sich über dem Brenner ein Geruch nach Acetylen bemerkbar.

Grubengas und Wassergas, die mit nicht leuchtender Flamme brennen, werden für Beleuchtungszwecke mit schweren Kohlenwasserstoffen gemischt (Karburieren der Gase).

Die leuchtende und die nicht leuchtende Flamme zeigen in ihrer Wirkung gewisse Verschiedenheiten. Zunächst ist die nicht leuchtende Flamme heißer als die leuchtende, da durch die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs mehr Wärme frei und keine verbraucht wird, um die Kohlenstoffteilchen im Glühen zu erhalten; ferner sind die chemischen Wirkungen der beiden Flammen verschieden. Die nicht leuchtende Flamme übt infolge eines Überschusses an Sauerstoff eine oxydierende Wirkung aus, sie ist eine Oxydationsflamme, während die leuchtende mit ihrem Überschuß an glühendem Kohlenstoff reduzierend wirkt, sie ist eine Reduktionsflamme.

Versuch 30. Eine an einem Platindrahtrohr in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenschen Brenners hergestellte durch Kupferoxyd grün gefärbte Phosphorsalzperle (vergl. I S. 38) wird in der leuchtenden Flamme des Brenners aufs neue geglüht — sie schmilzt und zeigt sich nach dem Erkalten rot gefärbt. Das Kupferoxyd  $\text{CuO}$  ist durch den glühenden Kohlenstoff der Reduktionsflamme zu rotem Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert, das in der Perle mit roter Farbe gelöst bleibt.

Auch mittels des Lötrohres kann man in der leuchtenden Flamme je nach der Stärke des zugeführten Luftstromes und der Stellung der Lötrohrspitze eine leuchtende (reduzierende) oder nicht leuchtende (oxydierende) Flamme erzeugen.

Wir wissen, daß jeder Körper zu seiner Entzündung einer gewissen Temperatur, der Entzündungstemperatur, bedarf, unterhalb deren er nicht zu brennen vermag. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme neue Teilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden.

Versuch 31. Wir drücken die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenschen Brenners mittels eines engmaschigen Drahtnetzes bis zur Hälfte nieder — die Flamme breitet sich an der Unterseite des Netzes aus, ohne das Netz zu durchdringen. Ferner halten wir das wieder abgekühlte Drahtnetz in einiger Entfernung über die Mündung des Brenners, lassen das Gas ausströmen und entzünden es oberhalb des Netzes — es brennt nur hier weiter, ohne daß die Flamme sich nach unten fortpflanzt. In beiden Fällen wird die Flamme durch den guten Wärmeleiter unter die Entzündungstemperatur des Gases abgekühlt, so daß das Gas weder oberhalb noch unterhalb des Netzes zur Entzündung kommt, so lange dasselbe sich nicht hinreichend erhitzt hat.

Auf diesem Verhalten beruht die Einrichtung der Davyschen Sicherheitslampe und ihre Anwendung in Kohlenbergwerken zur rechtzeitigen Erkennung schlagender Wetter.

Entzündungs-  
temperatur.

Die Davysche  
Sicherheits-  
lampe.

Verhalten  
des Kohlen-  
stoffs  
zu Stickstoff,  
Cyan.

Der Kohlenstoff zeigt dem freien Stickstoff gegenüber dasselbe Verhalten wie zu Wasserstoff, d. h. er verbindet sich mit ihm erst bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Läßt man in einem von Stickstoff durchströmten Cylinder zwischen den Kohlenelektroden eines starken elektrischen Stromes den Flammenbogen übergehen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff (analog der Verbindung  $C_2H_2$ ) zu  $C_2N_2$ , einer Verbindung, die man als Cyan bezeichnet. Die Vereinigung erfolgt schon bei erheblich niedriger Temperatur bei Gegenwart eines Metalles wie Kalium, wobei die Verbindung KCN, Cyankalium, entsteht, z. B. wenn man Stickstoff über ein stark erhitztes Gemisch von Kohle und Pottasche leitet, oder wenn stickstoffhaltige Kohle (Tierkohle) mit Pottasche zusammen erhitzt wird.

Das Cyankalium bildet eine weiße leicht schmelzbare Masse, die in Stangen gegossen in den Handel kommt; sie zerfließt an der Luft, ist also in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch. Erwärmt man Cyankalium mit Schwefelsäure und verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer kühl gehaltenen Vorlage, so erhält man eine farblose bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch (nach bitteren Mandeln), welche bei  $27^\circ$  siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung  $KCN + H_2SO_4 = HCN + KHSO_4$ .

HCN ist die Flüssigkeit, es ist Cyanwasserstoff, seine Lösung in Wasser heißt Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, Cyankalium ist also das Kaliumsalz dieser Säure.

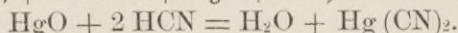
Die Blausäure ist eine der schwächsten Säuren und reagiert kaum sauer, sie wird daher aus dem Cyankalium schon durch die Kohlenensäure der Luft abgeschieden — Cyankalium riecht also ebenfalls nach bitteren Mandeln. Blausäure und Cyankalium gehören zu den stärksten Giften.

In den Verbindungen KCN und HCN spielt die Cyangruppe CN die Rolle eines einwertigen Metalloids (Cy), wie Chlor in den Verbindungen KCl u. HCl, sie ist ein einwertiges Radikal. Ihre Verbindungen werden, entsprechend den Chloriden, als Cyanide bezeichnet.

KCN od. KCy ist Kaliumcyanid,

HCN od. HCy ist Wasserstoffcyanid.

Die Blausäure verhält sich Basen und Oxyden gegenüber ganz so wie Salzsäure, vorausgesetzt, daß das entstehende Salz in Wasser löslich ist. Läßt man die Säure auf Quecksilberoxyd einwirken, so wird dieses gelöst nach der Gleichung



$Hg(CN)_2$  ist Mercuricyanid, in 8 Teilen kaltem Wasser löslich, es kristallisiert aus der Lösung in tetragonalen Prismen (Nadeln) und zerfällt beim Glühen in Quecksilber und freies Cyan  $(CN)_2$ , ganz so wie Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff, nach der Gleichung  $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$  (Darstellung des Cyans).

Das freie Cyan ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches, sehr giftiges Gas, das entzündet mit purpurroter Flamme verbrennt:  $C_2N_2 + 2 O_2 = 2 CO_2 + N_2$ ; dabei entwickelt es ebenso wie Acetylen große Wärmemengen, da es wie jenes aus seinen Elementen sich unter Wärmeaufnahme bildet. Sein spezifisches Gewicht wird

In den bitteren Mandeln, sowie in den Kernen von Äpfeln, Birnen, Pfirsichen, Pflaumen, Kirschen u. a. findet sich ein Stoff, Amygdalin, der unter dem Einfluß eines gleichfalls anzuwenden als Katalysator wirkenden „Ferments“, des Emulsins, bei Gegenwart von Wasser in Blausäure, Zucker und ein flüchtiges Öl, Bittermandelöl, zerlegt wird. Werden also bittere Mandeln zerdrückt, so wirken die genannten Stoffe auf einander ein — die bitteren Mandeln riechen nach Blausäure.

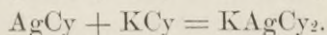
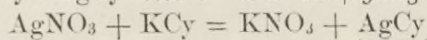
Verbindungen, die wie  $C_2H_2$ ,  $C_2N_2$  und auch  $CS_2$  aus den freien Elementen unter Absorption von Wärme entstehen, heißen endothermische. Die aufgenommene „Verbindungswärme“, vergleichbar der Schmelz- od. Verdampfungswärme fester bzw. flüssiger Körper, ist in der Verbindung als chemische Energie aufgespeichert und wird bei Umsetzungen irgend welcher Art z. B. beim Verbrennen derselben wieder frei. Die Verbrennungswärme des Acetylens ist um diesen Betrag des Energieüberschusses größer als die seiner Bestandteile zusammen genommen. Endothermische Verbindungen sind daher zum großen Teil explosiver Natur, d. h. wenn ihre Zer-

experimentell gleich 26 gefunden, mithin ist das Molekulargewicht der Verbindung 52, entsprechend der Formel  $C_2N_2$ . Die Atomgruppe CN, welche noch eine freie Affinität besitzt,  $-C \equiv N$ , kann frei ebenso wenig vorkommen wie das Chloratom Cl, sondern nur in der Verbindung  $N \equiv C - C \equiv N$ , d. i.  $(CN)_2$ , das freie Cyan wird daher auch als Dicyan bezeichnet.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Kaliumcyanids ist die, sich mit unlöslichen Cyaniden anderer Metalle zu löslichen Verbindungen, den sogenannten Doppelcyaniden, zu vereinigen.

Doppel-  
cyanide.

Versuch 32. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer verdünnten Lösung von Silbernitrat einen Tropfen einer Kaliumcyanidlösung — es entsteht durch Austausch der Metalle ein weißer Niederschlag von Silbercyanid  $AgCy$ ; wir fügen mehr Kaliumcyanid hinzu — der Niederschlag löst sich wieder auf, indem  $AgCy$  mit  $KCy$  das lösliche Doppelcyanid  $KCy \cdot AgCy$  bildet. Die Umsetzungen erfolgen nach den Gleichungen

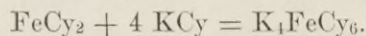
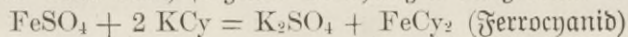


$KAgCy_2$  ist Kaliumsilbercyanid, dessen Lösung in der „Galvanostegie“ eine Rolle spielt und bei der galvanischen Versilberung das „Silberbad“ bildet. Dieselbe Rolle spielt bei der galvanischen Vergoldung das Kaliumgoldcyanid  $KAuCy_4$ , d. i.  $KCy \cdot AuCy_3$ . Da Kaliumcyanid auch Gold selbst zu einem Doppelcyanid löst, findet es bei der Gewinnung des Goldes aus goldhaltigem Sande Verwendung.

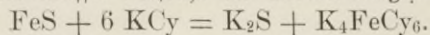
Dasselbe Verhalten wie zu Gold zeigt eine Kaliumcyanidlösung zu Eisen und dessen Salzen: Kaliumcyanid löst Eisen und alle Verbindungen desselben, selbst das unlösliche Ferrosulfid  $FeS$ .

Gelbes  
Blut-  
laugensalz.

Versuch 33. Wir fügen zu einer Lösung von Kaliumcyanid einen Tropfen einer Eisenvitriollösung — es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der sich beim Vermischen mit der übrigen Lösung mit gelblicher Farbe löst. Der Vorgang ist vergleichbar dem des vorigen Versuches und kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



$K_4FeCy_6$  ist das entstehende Doppelcyanid, nämlich Kaliumferrocyanid, das als gelbes Blutlaugensalz in den Handel kommt. Es wird fabrikmäßig durch Glühen verkohlter stickstoffhaltiger tierischer Substanzen, wie Blut, Horn, Lederabfälle u. dgl., mit Pottasche und Eisen dargestellt. Hierbei verbindet sich das Kalium der Pottasche mit dem Kohlenstoff und Stickstoff zu Kaliumcyanid und das Eisen mit dem in den tierischen Substanzen stets enthaltenen Schwefel zu Ferrosulfid, das Glühprodukt enthält also  $FeS$  neben  $KCy$ , welches letztere durch Alkohol ausgezogen werden kann. Erst durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser entsteht die Verbindung  $K_4FeCy_6$  nach der Gleichung



Gegenwärtig wird das gelbe Blutlaugensalz als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation aus den Reinigungsmassen der Gasanstalten gewonnen.

setzung auf irgend eine Weise eingeleitet wird, setzt sie sich durch die ganze Masse mit großer Geschwindigkeit unter Abgabe des Energieüberschusses fort. Acetylen und Cyan zerlegen sich unter Explosion, wenn man in ihnen eine geringe Menge von Knallquecksilber (Zündstoff der Zündhütchen) entzündet, Acetylen aber nur bei einem höheren Druck von etwa 2 Atmosphären und darüber, bei gewöhnlichem Druck ist es nicht explosiv. Die Zahl der endothermischen Verbindungen ist verhältnismäßig gering; in der Regel erfolgt die Vereinigung von Elementen unter Freiwerden von Wärme, wie bei allen Verbrennungen und anderen chemischen Vorgängen beobachtet wird. Die auf diese Weise unter Energieverlust entstehenden Verbindungen heißen im Gegensatz zu den endothermischen exothermische, wie  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$  usw.

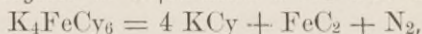
## Eigenschaften.

Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus wässriger Lösung mit 3 Mol.  $H_2O$  in großen gelben tetragonalen Pyramiden mit vorherrschendem Pinakoid OP (Roscoe) und löst sich in 3 bis 4 Teilen Wasser.

Verhalten  
beim Erhitzen.

Versuch 34. Zerstoßenes gelbes Blutlaugensalz wird in einem Reagenzglaschen in der Flamme eines 4strahligen Brenners erhitzt — die Wandung des Röhrchens beschlägt sich mit Wasser, Kristallwasser wird frei; dasselbe wird bei  $100^\circ$  vollständig abgegeben, wir erhalten das entwässerte Salz als weißes Pulver. Wir erhitzen stärker zur Rotglut — am Grunde sammelt sich eine dunkle feste und darüber eine geschmolzene weiße Masse an. Letztere fließt beim Reigen des Gläschens in demselben hinab und kann unter Umständen ausgegossen werden; sie erweist sich durch den Geruch und das Verhalten ihrer Lösung zu Lackmuspapier und einer Höllesteinlösung als Kaliumcyanid. Die Zersetzung wird eine vollständigere, wenn wir das Glühen nicht in einem leicht schmelzbaren Glasröhrchen, sondern in einem eisernen Löffel vornehmen, aus welchem das geschmolzene Kaliumcyanid leichter abgegossen werden kann.

Gelbes Blutlaugensalz zersetzt sich beim Glühen in seine Bestandteile, Kaliumcyanid und Ferrocyanid, welches letztere in Eisenkarbid  $FeC_2$  und Stickstoff zerfällt:



es dient daher zur Darstellung des Kaliumcyanids und bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung aller anderen Cyanverbindungen.

Verhalten  
zu Natron-  
lauge.

Versuch 35. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz Natronlauge — es tritt keine Veränderung ein, das Eisen wird nicht als Ferrohydroxyd gefällt; die Verbindung  $K_4FeCy_6$  zeigt also nicht das Verhalten eines Ferrosalzes.

Verhalten  
zu Salzsäure,  
Ferrocyan-  
wasserstoff-  
säure.

Versuch 36. Wir fügen zu einer konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz starke Salzsäure — es entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag, der an der Luft rasch blau wird. Indem sich das Kalium des Blutlaugensalzes mit dem Wasserstoff der Salzsäure austauscht —  $K_4FeCy_6 + 4 HCl = H_4FeCy_6 + 4 KCl$  —, entsteht die Verbindung  $H_4FeCy_6$ , und nicht, wie man erwarten könnte, Wasserstoffcyanid. Da nun anderseits das gelbe Blutlaugensalz auch nicht giftig ist, ist die Cyangruppe des Salzes ebenso wenig wie das Eisen fähig, für sich irgend welche andere Verbindungen einzugehen, sondern sie ist mit dem Eisen zu der „komplexen“ Ferrocyangruppe  $FeCy_6$  verbunden, die die Rolle eines 4wertigen Säurerestes spielt, vergleichbar der 2wertigen Platinchlorgruppe  $PtCl_6$  in  $H_2PtCl_6$  bzw.  $(NH_4)_2PtCl_6$  Platinsalmiak (vergl. I S. 34).

$H_4FeCy_6$ , Wasserstoffferrocyanid, ist seiner chemischen Natur nach eine Säure, also Ferrocyannwasserstoffsäure, und Kaliumferrocyanid  $K_4FeCy_6$  ist das Kaliumsalz dieser Säure.

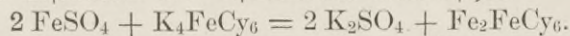
Komplexe Atomgruppen treten nur in Salzen, bzw. Säuren auf und bilden gewöhnlich den elektropositiven Bestandteil, das Anion (Säurerest) derselben, seltener den elektropositiven; sie sind außerdem dadurch charakterisiert, daß das nie fehlende Metall und der mit diesem verbundene Bestandteil durch die gewöhnlichen Reaktionen ohne Zersetzung des Salzes im allgemeinen nicht nachgewiesen werden können. So wird durch Erwärmen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure zwar Blausäure entwickelt, aber nur insofern einer Zersetzung des Salzes, indem im Molekül  $K_4FeCy_6$  durch die Schwefelsäure 3  $KCy$  unter Bildung von  $HCy$  und  $K_2SO_4$  bzw.  $KHSO_4$  abgepalten werden, wobei das Salz in die unlösliche Verbindung  $KFeCy_3$  übergeht,  $2 K_4FeCy_6 + 3 H_2SO_4 = 6 HCy + 3 K_2SO_4 + 2 KFeCy_3$ . Salze und Säuren, die komplexe Atomgruppen enthalten, heißen komplexe Verbindungen. Eine solche komplexe Verbindung ist auch  $KAgCy_2$ , Kaliumsilbercyanid, mit dem einwertigen Anion  $AgCy_2$  der Silbercyangruppe; in seiner Lösung bringt Kochsalz keinen Niederschlag von Silberchlorid hervor.



Wie durch Kalium kann der Wasserstoff der Ferrocyanwasserstoffsäure durch jedes beliebige andere Metall ersetzt werden. Von besonderem analytischem z. T. auch technischem Interesse sind die Eisensalze der Säure.

Eisensalze  
der Säure.

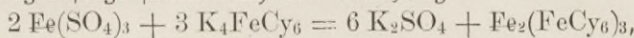
Versuch 37. Wir fügen zu einer verdünnten Lösung von Eisenvitriol einige Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz — es fällt das Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure als hellblauer Niederschlag, indem sich je 2 einwertige Kaliumatome gegen ein 2-wertiges Eisenatom des Eisenvitriols austauschen:



$\text{Fe}_2\text{FeCy}_6$  ist der Niederschlag, der an der Luft schnell dunkelblau wird, es ist Ferroferrocyanid.

Wir führen denselben Versuch mit einer Lösung von Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  aus — es fällt sofort ein dunkelblauer Niederschlag, nämlich das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Hierbei tauschen sich je 6 Kaliumatome gegen ein 6wertiges Doppelatom  $\text{Fe}_2$  aus, das der leichteren Unterscheidung wegen mit durchstrichenem einfachem Zeichen Fe geschrieben werden soll.

Die Umsetzung erfolgt somit nach der Gleichung

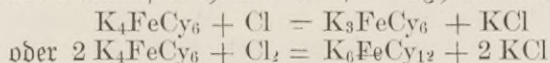


der dunkelblaue Niederschlag ist  $\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)_3$ , Ferriferrocyanid, das als Berliner Blau in der Färberei eine ausgedehnte Verwendung findet.

Wie Ferrosalze durch Oxydationsmittel in Ferrisalze übergeführt werden können, z. B.  $\text{FeCl}_2$  in  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeSO}_4$  in  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , so kann auch das Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid oxydiert werden, wobei die 4wertige Ferrocyangruppe  $\text{FeCy}_6$  in eine 3wertige übergeht, also  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  in  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ , das zur Kennzeichnung als Ferricyanid zweckmäßig durch die Formel  $\text{K}_6\text{FeCy}_{12}$  ausgedrückt wird.

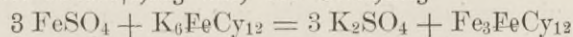
Verhalten  
des gelben  
Blutlaugen-  
salzes  
zu Chlor,  
rotes Blut-  
laugensalz.

Versuch 38. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer konzentrierten Lösung von gelbem Blutlaugensalz Chlornasser — die hellgelbe Färbung der Lösung geht in eine grünlich-gelbe des Kaliumferricyanids über, die Oxydation erfolgt nach der Gleichung



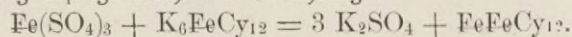
und wird vollständig, wenn wir eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Chlor sättigen. Beim Konzentrieren der Lösung geht die zitrongelbe Farbe in eine braungelbe über — das Salz scheidet sich in rubinroten monoklinen Prismen aus und wird seiner Farbe entsprechend als rotes Blutlaugensalz bezeichnet. Es ist das Kaliumsalz der Ferricyanwasserstoffsäure  $\text{H}_6\text{FeCy}_{12}$ , die aus der konzentrierten Lösung gleichfalls durch starke Salzsäure als weißes kristallinisches Pulver abgeschieden werden kann.

Versuch 39. Wir fügen zu einer verdünnten Eisenvitriollösung einige Tropfen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz — es fällt das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure als dunkelblauer Niederschlag nach der Gleichung



$\text{Fe}_3\text{FeCy}_{12}$  ist Ferroferricyanid oder Turnbulls Blau.

Wir führen denselben Versuch mit einer verdünnten Ferrisulfatlösung aus — es fällt kein Niederschlag, sondern die Lösung färbt sich nur dunkler; das wenigstens teilweise entstehende Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure, also Ferriferrocyanid, bleibt in Lösung, die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



$\text{FeFeCy}_{12}$  ist Ferriferrocyanid.

Verhalten  
des roten Blut-  
laugensalzes  
zu Eisensalz-  
lösungen.

Die Blutlaugensalze sind somit wichtige Reagentien auf Eisensalze und zwar das gelbe auf Ferrisalz — Berliner Blau,

das rote auf Ferrosalz — Turnbulls Blau.

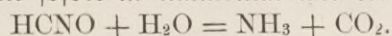
Um z. B. zu prüfen, ob die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes zu rotem eine vollständige ist, setze man zu einer Probe der Lösung einen Tropfen Ferrisulfatlösung — es darf kein Niederschlag von Berliner Blau entstehen.

Oxydation  
von Kalium-  
cyanid  
zu Kalium-  
cyanat.

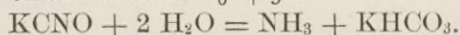
Eine weitere Eigenschaft des Kaliumcyanids ist seine leichte Oxydierbarkeit.

Trägt man in geschmolzenes Kaliumcyanid ein Bleioxyd wie rote „Mennige“ von der Zusammensetzung  $Pb_3O_4$  ein, so wird KCN, unter Reduktion des Bleioxyds zu Blei, zu KCNO oxydiert. KCNO ist das Kaliumsalz der Cyanensäure HCNO, die im Gegensatz zur Cyanwasserstoffsäure eine Oxyssäure ist und zwar eine einbasische CN.OH; KCNO ist also cyansaures Kalium oder Kaliumcyanat.

Die Cyanensäure kann aus dem Salz durch andere Säuren nicht abgeschieden werden, da sie unter Wasseraufnahme sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:



Ebenso wird das in Wasser lösliche Kaliumsalz durch das Wasser in ähnlicher Weise leicht in Ammoniak und Kaliumkarbonat zerlegt:



Ammonium-  
cyanat,  
Harnstoff.

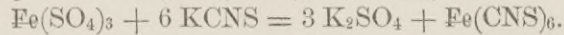
Von besonderem Interesse ist das Ammonsalz der Cyanensäure, das Ammoniumcyanat  $NH_4CNO$ , das man durch Umsetzung von Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat in wässriger Lösung erhalten kann:  $2 KCNO + (NH_4)_2SO_4 = 2 NH_4CNO + K_2SO_4$ . Durch Kochen der Lösung aber verschwindet das Salz als solches und verwandelt sich unter Umlagerung seiner im Molekül enthaltenen Atome in einen völlig verschiedenen Stoff, der in allen Eigenschaften und Reaktionen mit dem im menschlichen Harn zu 2 bis 3% enthaltenen Harnstoff  $CO(NH_2)_2$  identisch ist. — Stoffe, die bei gleicher atomistischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, heißen isomer. Ammoniumcyanat und Harnstoff bieten eins der auffallendsten Beispiele der in der organischen Chemie sehr verbreiteten Erscheinung der Isomerie, durch die bewiesen wird, daß die Eigenschaften einer Verbindung nicht nur durch die in ihr enthaltenen Elemente als solche, sondern noch viel mehr durch die Art ihrer Verkettung, wie sie in den Konstitutions- oder Strukturformeln zur Anschauung gebracht wird, bedingt sind. Ammoniumcyanat und Harnstoff haben dieselbe atomistische Zusammensetzung  $CH_4N_2O$ , während ihre stoffliche Verschiedenheit in den Konstitutionsformeln  $NH_4CNO$  bzw.  $CO(NH_2)_2$  ihren Ausdruck findet.

Die Überführung von Ammoniumcyanat in Harnstoff ist aber auch von hoher geschichtlicher Bedeutung, insofern als durch ihre erste Ausführung von Wöhler im Jahre 1828 zum ersten Male die Darstellung bzw. Entstehung eines im lebenden Organismus erzeugten Stoffes aus unorganischen Verbindungen ohne Mitwirkung der „Lebenskraft“ gezeigt wurde.

Rhodan-  
kalium.

Das Kaliumcyanid verbindet sich endlich wie mit Sauerstoff, so auch mit Schwefel zu KCNS, wenn man in geschmolzenes Kaliumcyanid Schwefel einträgt. Im großen wird die Verbindung durch Zusammenschmelzen eines fein pulverisierten Gemisches von trockenem Kaliumkarbonat, Schwefel und entwässertem gelbem Blutlaugensalz und Ausziehen der Schmelze mit warmem Alkohol erhalten, wobei KCNS in Lösung geht, aus der es sich beim Abkühlen in wasserhellen zerfließlichen Nadeln ausscheidet. KCNS ist das Kaliumsalz der Sulfocyanensäure HCNS, also Kaliumsulfocyanat. Der einwertige Säurerest — CNS wird gewöhnlich als Rhodangruppe bezeichnet, und das Salz als Rhodankalium oder Kaliumrhodanid.

Versuch 40. Wir fügen in einem Reagenzglas zu einer stark verdünnten Lösung von Ferrisulfat einige Tropfen einer Rhodankaliumlösung — die Flüssigkeit färbt sich blutrot unter Bildung von löslichem Ferrirhodanid  $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ :



Rhodankalium ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ferrisalz und gestattet, Spuren desselben in Lösungen nachzuweisen.

Als ein anderes empfindliches Reagens auf Ferrisalz mag noch die Gerbsäure oder Tannin  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$  Erwähnung finden. Fügt man zu einer verdünnten Ferrisalzlösung einige Tropfen einer Tanninlösung, so fällt ein tiefblauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd (Tinte). In einer Ferrisalzlösung bringt Tannin keinen Niederschlag hervor, doch färbt sich die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit dunkel und geht allmählich durch Oxydation an der Luft in Tinte über. Die Gerbsäure, speziell die Gallus-Gerbsäure wird im großen besonders aus den Galläpfeln der Galläpfelbeere, *Quercus infectoria* (Kleinasien und Griechenland), gewonnen und stellt eine amorphe in Wasser leicht lösliche Masse von zusammenziehendem Geschmack dar. Sie findet in Verbindung mit Eisenvitriol in der Färberei zum Schwarzfärben, sowie zur Herstellung der Eisengallustinte ausgedehnte Verwendung.



