

entsteht, daß die bei der Bildung des Kohlenoxyds entwickelte Wärme nicht ausgenützt wird. Dieser Verlust wird über und über ausgeglichen durch den Gewinn, den das Erwärmen der Luft und des Kohlenoxyds darstellt. Außer der beträchtlichen Temperaturerhöhung gibt die Benutzung des gasförmigen Brennstoffs folgende Vorteile:

1. Man kann nach Belieben in oxydierender, neutraler oder reduzierender Umgebung arbeiten, je nach der Menge der zugelassenen Luft.
2. Die Abkühlung des Ofens wird vermieden, die die Beschickung der Öfen bei direkter Heizung mit Brennstoffen verursacht.
3. Sie gestattet die Benutzung von Brennstoffen geringerer Beschaffenheit. Diese haben ja nur das Kohlenoxyd zu liefern, da die beim Verbrennen entwickelte Wärme für die Höhe der thermischen Ausnutzung nicht in Betracht kommt.

Kohlenoxyd wurde von Priestley isoliert.

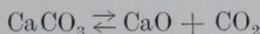
Kohlensäureanhydrid CO_2 .

Molekulargewicht 43,68.

383. Das Gas findet sich normal in kleinerer Menge in der Luft (0,04 Volumen-% v. 316). Die Vulkane fördern oft ungeheure Mengen davon zutage, auch viele Mineralwässer enthalten viel Kohlensäureanhydrid (Eifel). Außerdem gibt es viele Orte, an denen das Gas dem Boden entströmt (Hundsgrotte bei Neapel, Mofetten).

Es entsteht:

1. Durch vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und aller ihn enthaltenden Körper.
2. Durch Einwirkung der Wärme auf die neutralen Karbonate mit Ausnahme derer der Alkalimetalle (teilweise auch des Baryumkarbonats).

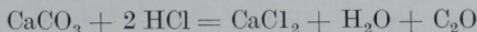


Der Vorgang ist reversibel; man erzielt die Umwandlung dadurch, daß man das Kohlensäureanhydrid in dem Maße, wie es sich bildet, entweichen läßt.

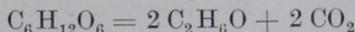
3. Saure Karbonate zerfallen leicht in neutrale Karbonate, Wasser und Kohlensäureanhydrid.



4. Durch Einwirkung einer Säure auf ein Karbonat, wozu man gewöhnlich Marmor und verdünnte Salzsäure verwendet.



5. Die alkoholische Gärung verwandelt die Glykose in Alkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$ und Kohlensäureanhydrid.



Kohlensäureanhydrid ist ferner ein Produkt der Atmung der Tiere und der nächtlichen Atmung der Pflanzen.

Die Verfahren 2 und 4 werden industriell ausgeführt.

384. Kohlensäureanhydrid ist ein farb- und geruchloses Gas von leicht säuerlichem Geschmack, das schwerer als die Luft ist. Ein Liter CO_2 wiegt 1,97 g (rund 2 g) bei 0° und 760 mm Druck. Infolge dieser höheren Dichte sammelt es sich leicht in den Vertiefungen des Bodens an, (Keller, Grotten, Brunnen) und kann daselbst die Luft unatembarmachen. Es ist kein sehr giftiges Gas, obgleich es nicht so unschädlich ist, wie man lange geglaubt hat, es unterhält aber nicht die Atmung. Es löscht brennende Körper aus; taucht man eine Kerze in eine Kohlensäureanhydridatmosphäre, so erlischt sie sofort. Bei 0° verflüssigt sich Kohlensäureanhydrid unter einem Druck von 36 Atmosphären. Die Erhöhung des Druckes, die zur Verflüssigung nötig ist, beträgt für eine Temperaturerhöhung von 1° ungefähr eine Atmosphäre. Die kritische Temperatur des Gases ist $+31,3^\circ$. Flüssige CO_2 kocht bei -78° unter Atmosphärendruck und verwandelt sich augenblicklich an der Luft in eine schneeige Masse fester Kohlensäure. Der Schmelzpunkt der CO_2 liegt höher als der Siedepunkt und zwar bei $-56,7^\circ$ (unter 5 Atmosphärendruck). In den Handel gelangen Bomben, die mit flüssigem Kohlensäureanhydrid gefüllt sind. Die Flüssigkeit besitzt einen ungeheuren Ausdehnungskoeffizienten, bei $+30^\circ$ ist ihr Volumen $1\frac{1}{2}$ mal so groß als bei 0° . Bei dem Füllen der Flaschen muß man mit dieser Tatsache rechnen.

Das feste Kohlensäureanhydrid dient als Kältequelle. Mit Äther oder Aceton gemischt kann es die Temperatur bis auf -83° erniedrigen.

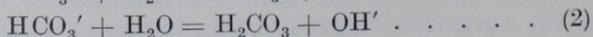
Kohlensäureanhydrid ist ein außerordentlich beständiger Körper. Merklich zerfällt es erst bei 2000° in CO und O_2 . In den meisten Heizungsapparaten, deren Temperatur nicht 2000° überschreitet, ist mit dieser Dissoziation nicht zu rechnen.

385. Wasser löst bei 0° das 1,7fache seines Volumens an Kohlensäureanhydrid. Der Vorgang gehorcht dem Gesetz von Dalton bis zu einem Druck von 14 Atmosphären. Die Lösung besitzt eine sehr schwach saure Reaktion und muß als sehr stark dissoziierte H_2CO_3 angesehen werden. Bei niedriger Temperatur und einem Druck von mehr als 13 Atmosphären, kann ein Hydrat $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bestehen, das sich dissoziiert, sowie der Druck unter 13 Atmosphären sinkt.

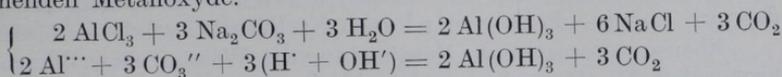
Erhitzt man eine Lösung von Kohlensäureanhydrid zum Sieden, so entweicht das ganze Gas. Also ist die Dissoziation von H_2CO_3 bei 100° vollständig.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische, sehr schwache Säure, die zwei Arten von Salzen bildet, neutrale und saure Karbonate (Bikarbonate). In freiem Zustand sind die letzteren nur von den Alkalimetallen bekannt. Die der anderen Metalle können nur in verdünnter Lösung bestehen.

386. Alle neutralen Karbonate mit Ausnahme der der Alkalimetalle sind in Wasser unlöslich. Die löslichen Karbonate besitzen, dank einer tiefgehenden Hydrolyse, eine stark alkalische Reaktion

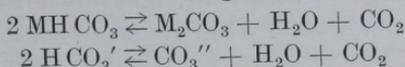


Einige Karbonate, die sich von sehr schwachen Basen ableiten, $Al_2(CO_3)_3$, $Fe_3(CO_3)_3$, $Cr_2(CO_3)_3$, zersetzen sich sogar im Augenblick der Bildung bei Gegenwart von Wasser vollständig unter Bildung der entsprechenden Metalloxyde.



Alle neutralen Karbonate, mit Ausnahme des Kalium und Natriumkarbonates werden durch die Hitze zersetzt. Bariumkarbonat allerdings erst bei Weißglut. Ein Merkurikarbonat gibt es nicht, es zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

387. Alle sauren Karbonate sind in Wasser löslich. Das Ion HCO_3' ist nicht so energisch bestrebt das H' -Ion zu binden, wie CO_3'' daher ist die Hydrolyse der sauren Karbonate viel weniger scharf ausgesprochen als die der neutralen Karbonate (Gleichung 2). Allerdings besitzt ihre Lösung eine deutlich alkalische Reaktion. Dagegen sind die sauren Karbonate viel weniger widerstandsfähig gegen Hitze; sogar in Lösung dissoziieren sie sich schon bei wenig erhöhter Temperatur wie folgt:



Die Umsetzung ist reversibel, das Gleichgewicht ist an die Bedingung geknüpft

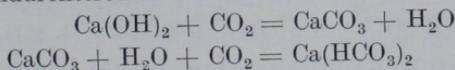
$$C_{HCO_3'}^2 = K C_{CO_3''} \times C_{H_2O} \times C_{CO_2} \dots \dots (1)$$

Aus dieser Bedingung kann man ersehen, daß die sauren Karbonate um so weniger dissoziiert sein werden, je verdünnter die Lösung ist.

Die Dissoziation der gelösten sauren Alkalikarbonate ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr stark. Sie können daraus durch Kristallisation abgeschieden werden. Ihre Dissoziation wird erst bei $+40^\circ$ bemerkbar, bei 100° ist sie beinahe vollständig.

Viel weniger widerstandsfähig sind die anderen Karbonate. Sie können nur in verdünnter Lösung bestehen, da die Konzentration des Wassers sehr stark sein muß, um ihre Dissoziation zu verhindern.

Aus Gleichung 1 kann man auch noch ersehen, daß die Dissoziation um so weniger weit geht, je mehr aufgelöste Kohlensäure die Lösung enthält. Nun ist aber die Löslichkeit von CO_2 dem Druck proportional, den das Gas auf die Flüssigkeit ausübt. Je stärker seine Tension ist, desto größer ist auch das Bestreben, saures Karbonat zu bilden. Daher löst Wasser, das Kohlensäureanhydrid enthält, neutrale unlösliche Karbonate auf, denn es wandelt sie in saure lösliche Karbonate um. Man kann dies dadurch zeigen, daß man Kohlensäure durch eine Lösung von Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ hindurchperlen läßt. Erst entsteht ein flockiger Niederschlag von $CaCO_3$, der verschwindet, wenn man das Gas lange genug hindurchströmen läßt.



Die Auflösung ist besonders stark in den unterirdischen kohlensäurehaltigen Gewässern, in denen sich Kohlensäureanhydrid, dank dem hohen

Druck, unter dem es steht, oft in großen Mengen gelöst findet. Gelangen diese konzentrierten Lösungen an die Oberfläche, so entweicht das aufgelöste Gas, dessen Konzentration sich beträchtlich verringert, und das saure Karbonat zersetzt sich teilweise zu neutralem Karbonat, das sich absetzt, da es wenig löslich ist (inkrustierende Gewässer).

Ebenso verursacht die Verdunstung des Wassers einer Bikarbonatlösung den Absatz von neutralem Karbonat. Die Konzentration C_{H_2O} wird zu schwach, die Gleichgewichtsbedingung ist nicht mehr erfüllt, und das saure Karbonat zerfällt unter Bildung von sich absetzendem neutralem Karbonat.

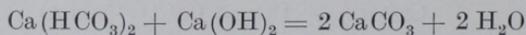
Alle diese Erscheinungen spielen eine sehr wichtige Rolle bei den Veränderungen der Erdrinde, die ungeheure Mengen von Kalkstein $CaCO_3$ enthält. Dieser löst sich in fließendem Wasser, das stets CO_2 gelöst enthält. Wasser kann so im Liter bis zu 3 g neutralen Calciumkarbonats in Form des sauren Karbonats $Ca(CO_3H)_2$ auflösen. Verdunstet das Wasser, so wird sich das Bikarbonat unter Hinterlassung eines Rückstandes von neutralem, unlöslichen Karbonat zersetzen (Stalaktiten, Stalakmiten, Kesselstein).

In den meisten natürlichen Wässern findet man also saures Calciumkarbonat vor. Im Meereswasser ist die Konzentration von saurem Calciumkarbonat konstant. Die Seetiere entnehmen ihm den Kalk, den sie zum Aufbau ihrer Gehäuse nötig haben (Mollusken und Polypen). Ungeheure Bänke von fossilen Kalksteinen bilden eine der wichtigsten Schichten der Sekundärperiode (Kreideschicht).

Das im Meerwasser aufgelöste saure Calciumkarbonat ist immer mehr oder weniger dissoziiert. Seine Dissoziation hört auf, wenn der Druck des Kohlensäureanhydrids der Atmosphäre der Dissoziationstension gleich ist. Also spielt das Meer die Rolle des Regulators für den Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäureanhydrid. Dieser Gehalt ist derjenige, der der Dissoziationstension von $Ca(HCO_3)_2$ bei der jeweiligen Temperatur entspricht.

Erhitzt man eine Lösung von saurem Calciumkarbonat zum Sieden, so zersetzt sie sich vollständig in neutrales ausfallendes Karbonat, während die Kohlensäure entweicht. Die Inkrustationen der Dampfkessel verdanken ihren Ursprung größtenteils der durch Kochen hervorgerufenen Zersetzung der in den Wässern enthaltenen sauren Karbonate des Calciums und des Magnesiums. Das neutrale Karbonat, das sich bildet, ist kristallinisch und adhärirt sehr stark den Wänden, auf denen es sich abscheidet. Daher die Bildung von harten festen Krusten, deren Gegenwart Unannehmlichkeiten, unter Umständen sogar ernste Gefahren verursacht.

Man kann das Wasser von dem gelösten sauren kohlensauren Calcium durch Zusatz von Kalk befreien. Es entsteht neutrales, unlösliches Calcium, das man sich nur absetzen zu lassen braucht.

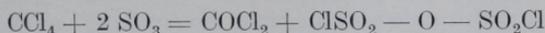


Eigenschaften der neutralen Karbonate. Alle sind im Wasser unlöslich mit Ausnahme des K-, Na- und NH_4 -Salzes. Lösliche Karbonate geben mit den Baryumsalzen einen weißen Niederschlag,

der unter Entwicklung von CO_2 in Essigsäure löslich ist. Alle sauren Karbonate zerfallen auf 100° erhitzt in CO_2 und neutrale Karbonate, die man an den eben beschriebenen Eigenschaften erkennen kann. Neutrale unlösliche Karbonate entwickeln bei der Behandlung mit einer Säure CO_2 .

Das Kohlendioxid wurde von van Helmont erkannt.

Karbonylchlorid COCl_2 , das Chlorid der Kohlensäure, entsteht durch direkte Vereinigung des Chlors mit dem Kohlenoxyd (vgl. 381); dargestellt wird es durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Kohlenstofftetrachlorid; zugleich entsteht das Chlorid der Pyroschwefelsäure:



Das Karbonylchlorid, meistens Phosgen genannt, ist ein stechend riechendes Gas, das sich bei $+ 8^\circ$ verflüssigt. Wasser zersetzt es schnell in CO_2 und HCl .

Es wird in der organischen Chemie vielfach für Synthesen und zur Darstellung von Derivaten der Kohlensäure verwendet.

388. Kreislauf des Kohlenstoffes. Der Kohlenstoff unterliegt an der Oberfläche der Erde im Lauf der Jahrhunderte einer Reihe von Metamorphosen, die für die Geologie sehr interessant sind. Es ist höchst wahrscheinlich, daß in dem Jugendalter der Erde, als sie aber bereits soweit erkaltet war, daß eine feste Kruste sich bilden konnte, die Atmosphäre keinen Sauerstoff enthielt und wesentlich aus Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid bestand.

Die ersten Pflanzen haben bei ihren synthetischen Assimilationsvorgängen Wasser und Kohlendioxid absorbiert, um daraus ihre Gewebe, vor allem auch ihre Kohlenwasserstoffverbindungen, wie die Zellulose, Stärke usw., zu bilden, während sie Sauerstoff in Freiheit setzten. Als dieser eine genügende Konzentration erreicht hatte, wurde tierisches Leben überhaupt erst möglich. Allerdings können die Pflanzen das von ihnen während ihres Lebens aufgenommene Kohlendioxid nicht vollständig zum Verschwinden bringen. Nach ihrem Tode bringt die Zersetzung der organischen Substanz durch Fäulnis oder Verwesung fast den ganzen Kohlenstoff in der Form von Kohlendioxid in die Atmosphäre zurück. Nur ein äußerst kleiner Teil geht in Torf, dann in Steinkohle oder reinen Kohlenstoff über (vgl. oben). Man konnte feststellen, daß, wenn die Pflanzen jährlich $\frac{1}{50}$ (48000 Mill. Tonnen) des in der Atmosphäre enthaltenen Kohlendioxids aufnehmen, dann tatsächlich 10000 Jahre nötig sein würden, um das ganze Kohlendioxid der Luft zu entziehen. Ferner hat man ausgerechnet, daß die Menge des fossilen Kohlenstoffes ungefähr der Menge des atmosphärischen Sauerstoffes äquivalent ist (1200 Trillionen Tonnen).

Die Zersetzung der Silikate bildet eine zweite Ursache für das Verschwinden des Kohlendioxids. Die Silikatgesteine, vor allem die Feldspate, werden im Lauf der Zeiten von der Kohlensäure angegriffen. Die Feldspate, Silikate des Aluminiums und der Alkalien oder der Erdalkalien, die Magnesiumsilikate werden in saure, lösliche Karbonate des Kaliums, Natriums, Calciums oder Magnesiums umgewandelt,

während das Aluminium als basisches Aluminiumsilikat, als Ton, zurückbleibt.

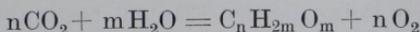
Die löslichen Karbonate gelangen mit den Gewässern in den Ozean. Der kohlsäure Kalk wird von den Seetieren zum Aufbau ihrer Gehäuse benutzt und bildet nach dem Tode des Organismus eine Ablagerung, die an einigen Stellen eine Dicke von mehreren hundert Metern erreicht hat und mehr als das 30 000 fache des Gewichts des Kohlen säureanhydrids darstellt, das sich gegenwärtig in der Atmosphäre findet.

Das Kohlen säureanhydrid wäre also schon seit langem aus der Atmosphäre verschwunden, wenn nicht die Vulkane ununterbrochen ungeheure Mengen davon aushauchten. Außerdem befördern die Verbrennung der Brennstoffe und die physiologische Oxydation der organischen Substanzen jährlich beträchtliche Mengen von Kohlen säureanhydrid in die Atmosphäre, die auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet sind. Man kann die Menge des Kohlenstoffes, die jährlich in Form von Kohle, von Petroleum, von Holz usw. verbrannt wird, auf eine Milliarde Tonnen schätzen. Das bedeutet mehr als 3,7 Milliarden Tonnen Kohlen säureanhydrid, d. h. einen Verbrauch von 2,7 Milliarden Tonnen Sauerstoff. Ein erwachsener Mensch atmet täglich 0,9 kg Kohlen säureanhydrid aus, was einer jährlichen Produktion von 400 Millionen Tonnen Kohlen säureanhydrid durch die menschliche Rasse entspricht. Fügt man hierzu noch das Kohlen säureanhydrid, das die Tiere liefern, so wird man keinen großen Fehler machen, wenn man die Gesamtmenge des Kohlen säureanhydrid physiologischen wie industriellen Ursprungs, die jährlich in die Atmosphäre gelangt, auf 5 Milliarden Tonnen jährlich ansetzt, was einer Entnahme von 4 Milliarden Tonnen Sauerstoff entspricht.

Die größere Menge des Kohlen säureanhydrids, die in die Atmosphäre übergeht, wird von dem Ozean absorbiert. In der Tat entspricht jeder Vermehrung der Tension dieses Gases ein Rückgang der Dissoziation der im Meer aufgelösten sauren Karbonate (vgl. 387). Trotzdem scheint es nachgewiesen, daß gegenwärtig dieser Gehalt zunimmt, und das ist für die Zukunft der Menschheit beruhigend. Man sieht, daß in der Tat der gesamte Kohlenstoff, den man verbrennt und der an der Zusammensetzung der Gewebe teilnimmt, dem Kohlen säureanhydrid der Atmosphäre entstammt, während das in Form von Karbonaten gebundene Kohlen säureanhydrid unverwendbar geworden ist.

Die gesamte Energie, die in unseren Wärmemotoren und in unserem Organismus entwickelt wird, hat zur Quelle die potentielle Energie, die im Kohlenstoff und im Sauerstoff aufgespeichert ist. Während dieser in unerschöpflicher Menge zur Verfügung steht, ist mit dem Kohlenstoff und seinen organischen Verbindungen nicht dasselbe der Fall. Man könnte den Augenblick voraussehen, wo unser Energievorrat an Kohlenstoff erschöpft ist, und das Leben auf der Erde unmöglich werden würde. Die Pflanzen sind es, die ununterbrochen diese Vorräte ergänzen, und das um so lebhafter, je höher der Gehalt der Luft an Kohlen säureanhydrid ist. Die grünen Pflanzenteile nehmen Wasser und Kohlen säureanhydrid auf und wandeln sie unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen in Verbindungen der allge-

meinen Formel $C_nH_{2m}O_m$ um, während zu gleicher Zeit Sauerstoff frei wird.



Die wichtigsten dieser Kohlenwasserstoffe sind die Zellulose, die Stärke und die Zuckerarten. Zellulose und Stärke besitzen die Formel $C_6H_{10}O_5$.

Die Synthese der Kohlenwasserstoffe benötigt eine kolossale Energiemenge, die Bildung eines Moleküls Zellulose erfordert ungefähr 680 400 Kalorien; diese Energie wird durch die Sonnenstrahlen geliefert. Die am Tage stattfindende Atmung der Pflanzen ist also die Ursache einer Entwicklung von Sauerstoff. Für diesen Vorgang ist die Anwesenheit des Chlorophylls unumgänglich nötig.

Es ist zu beachten, daß in den Pflanzen auch Oxydationen vor sich gehen, die Kohlensäure erzeugen, doch ist diese Entwicklung unbedeutend neben der Sauerstoffs. Während der Nacht findet keine Sauerstoffbildung statt, die Pflanzen atmen nur Kohlensäure aus.

Die Tiere nehmen die Kohlenwasserstoffe auf und oxydieren sie. Dieser exothermische Vorgang liefert die für ihr Bestehen notwendige Energie, da ihr Leben exothermisch ist. Die Pflanzen sind im Gegenteil der Sitz endothermischer Vorgänge und empfangen die für deren Bildung notwendige Energie von der Sonne. Die Pflanzen dienen uns als Nahrung und auch als Brennstoff, teils direkt, teils durch ihre fossilen Produkte. Es geht daraus hervor, daß in letzter Linie die ganze Energie, die an der Oberfläche der Erde zur Verwendung gelangt, uns von der Sonne geliefert wird.

Die Flamme.

389. Die Natur der Flamme. Die Flamme ist eine Lichterscheinung, die man beobachtet, wenn Gase sich verbinden und durch die bei ihrer chemischen Verbindung entwickelte Wärme ins Glühen geraten. Die festen oder flüssigen Körper, die mit Flamme verbrennen, sind die, aus denen bei der Temperatur der Entzündung flüchtige, brennbare Verbindungen entstehen. Nicht flüchtige Körper wie Eisen, Koks, Graphit brennen ohne Flamme; Petroleum, Öl, Paraffin verflüchtigen sich dagegen teilweise bei der Entzündungstemperatur. Es entsteht eine Flamme, deren Temperatur eine fortwährende Verflüchtigung des flüssigen Brennstoffes veranlaßt, mit dem der Docht getränkt ist. Holz und Kohle werden durch die Wärme zerlegt unter Bildung flüchtiger Verbindungen, die mit Flamme verbrennen, während ein nicht flüchtiger Rückstand von Kohle verbleibt. Hört die Entwicklung flüchtiger Stoffe auf, so verschwindet die Flamme, man beobachtet nur noch das Glühen der Kohle, die sich mit dem Sauerstoff vereinigt.

Gewöhnlich ist eins der Gase, die an der Verbrennung beteiligt sind, der Sauerstoff, aber auch andere Gase können die Erscheinungen einer Verbrennung mit Flamme verursachen. So brennt der Wasserstoff mit fahlgrüner Flamme in einer Chloratmosphäre unter Bildung von Chlorwasserstoff.