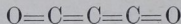


Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

378. Der Kohlenstoff bildet 3 Oxyde, das Suboxyd C_3O_2 , das Kohlenoxyd CO und das Kohlensäureanhydrid CO_2 . Diesem entspricht die Kohlensäure, die nur in Lösung bekannt ist, deren meiste Salze aber dargestellt sind.

379. Kohlenboxyde C_3O_2 . Das Studium der Bildungsweise dieses Körpers gehört in das Bereich der organischen Chemie. Es ist ein Gas von sehr stechendem Geruch, das die Schleimhäute stark angreift. Bei $+7^\circ$ siedet es und löst sich in Wasser unter Bildung von Malonsäure auf (siehe Organ. Chemie) $HOOC-CH_2-COOH$. Diese Reaktion ebenso wie seine Bildungsweise erteilen ihm die Formel

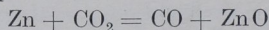


Das Studium dieses jüngst entdeckten Körpers hat erst begonnen.

Kohlenoxyd CO .

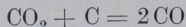
Molekulargewicht 27,80.

380. Der Körper entsteht durch unvollständige Reduktion des Kohlensäureanhydrids. Diese Umsetzung geht nur bei hoher Temperatur und unter dem Einfluß kräftiger Reduktionsmittel, wie Zink und Natrium, vor sich



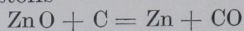
Magnesium und Aluminium wirken zu energisch ein und entnehmen den ganzen Sauerstoff.

Kohlenstoff kann selbst zur Reduktion des Kohlensäureanhydrids dienen.

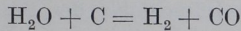


Diese Umsetzung tritt ein, wenn man auf einem Herd Kohle in dicken Schichten verbrennt. Der durch den Rost eintretende Sauerstoff der Luft verwandelt sich in CO_2 ; diese muß Brennmaterialschichten durchstreichen, die durch die Verbrennung der unteren Schichten auf Rotglut erhitzt sind. In Berührung mit dem glühenden Kohlenstoff wird sie reduziert und in Kohlenoxyd umgewandelt (Kohlenbecken).

Kohlenoxyd entsteht auch bei der Reduktion schwer reduzierbarer Körper mittelst Kohlenstoffs



Läßt man Wasserdampf über zur Rotglut erhitzten Koks strömen, so wird er reduziert. Bei 600° entstehen Wasserstoff und Kohlen-säureanhydrid, über 900° Kohlenoxyd.



Diese Reaktion wird im Großen in der Industrie ausgeführt. Das gewonnene Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd ist unter dem Namen Wassergas bekannt. Man arbeitet folgendermaßen (Fig. 54):

Der Generator G wird mit Koks oder Anthrazit gefüllt, den man anzündet und dann durch Einblasen von Luft durch V auf Weißglut bringt. Das Ventil S ist so gestellt, daß die Verbindung mit E verschlossen ist. Die unter Druck eingeblasene Luft verbrennt den Koks teilweise und bald gerät dieser in Weißglut. Es entweicht ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd, das bei A aufgefangen wird. Man stellt dann den Luftzutritt ab, senkt Ventil S', das A verschließt, stellt S so, daß Kommunikation von G mit E besteht und läßt durch W Wasserdampf eintreten. Dieser durchdringt den glühenden Koks von oben nach unten und wird reduziert.

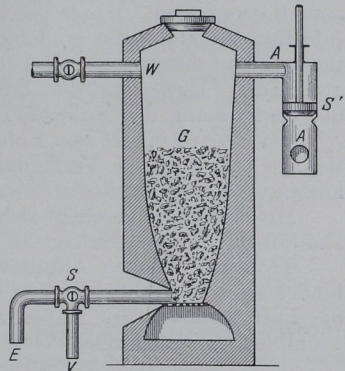
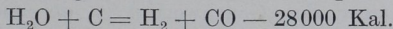


Fig. 54.

Das Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd tritt bei E aus. Es wird gewaschen und in einem Gasometer aufgefangen. Die Reduktion des Wassers durch den Kohlenstoff ist endothermisch und geht nur bei hoher Temperatur vor sich.

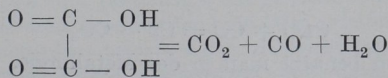


Daher kühlt sich der Koks schnell ab. Nach einigen Minuten unterbricht man den Zutritt des Wasserdampfes und beginnt wieder mit dem Einblasen von Luft, um den Koks auf Rotglut zu bringen. Das Verfahren besteht also aus einer Folge abwechselnden Einblasens von Luft und Wasserdampf.

Das Wassergas zeichnet sich durch die hohe Temperatur aus, die es bei seiner Verbrennung entwickelt. Ein Platindraht schmilzt leicht in diesem an der Luft verbrennenden Gas.

Auch das Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, unter dem Namen Luftgas bekannt, kann als Brennstoff benutzt werden (vgl. später).

Im Laboratorium stellt man Kohlenoxyd dar durch Zersetzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, die zur Wasserabspaltung dient.



Man leitet das Gemisch von CO_2 und CO in Kalilösung, die die CO_2 absorbiert.

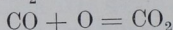
381. Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich schwer verflüssigen läßt. Seine kritische Temperatur liegt bei -139° . Bei -190° und Atmosphärendruck siedet es. Es ist ein sehr gefährliches Gift, da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und ihm die Fähigkeit nimmt, Sauerstoff zu binden. Der Aufenthalt in einer Luft, die $\frac{1}{2}\%$ Kohlenoxyd enthält, wirkt schnell tödlich.

CO ist ein nicht gesättigtes Molekül. Nun sind die 4 Valenzen des Kohlenstoffs absolut gleichwertig und nur 2 sind im Kohlenoxyd in Anspruch genommen. Daher besitzt dieser Körper die Eigenschaft, durch Addition Verbindungen zu bilden, namentlich mit gleichfalls ungesättigten Metallsalzen. So wird er durch Lösungen von Kupferchlorür absorbiert. Diese Reaktion besitzt praktisches Interesse, sie gestattet die Bestimmung des Kohlenoxyds im Ofengas.

Bei 100° verbindet sich Kohlenoxyd mit dem Nickel und bildet eine flüssige und flüchtige Verbindung, die bei 43° siedet, das Nickeltetrakarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

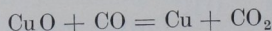
Mit dem Chlor vereinigt sich das Kohlenoxyd unter dem anregenden Einfluß der Sonnenstrahlen zu Chlorkohlenoxyd COCl_2 .

Trotz der starken Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff verbindet sich das Kohlenoxyd mit dem Sauerstoff nur bei Rotglut. An der Luft brennt es mit blauer, schwachleuchtender Flamme unter Verwandlung in Kohlensäure CO_2 :



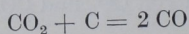
Die Verbrennung des Kohlenoxyds entwickelt 68200 Kalorien pro Grammolekül. Verbrennt Diamant-Kohlenstoff direkt zu CO_2 , so entwickeln sich 94300 Kalorien. Die Bildungswärme eines Grammoleküls CO beträgt also 26100 Kalorien. Der große Unterschied, den man bei der Wärmeentwicklung zwischen der Bindung des ersten und des zweiten Sauerstoffatoms trotz der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs beobachtet, wird dadurch verursacht, daß bei der Bildung von CO der feste, vollständig beständige Körper Kohlenstoff in eine gasförmige Verbindung übergehen muß. Der Übergang aus dem festen in den gasförmigen Zustand erfordert einen beträchtlichen Energieaufwand. Wenn Kohlenstoff also zu CO verbrennt, entwickelt er nur ungefähr $\frac{1}{4}$ der Wärme, die er liefern könnte, wenn er in CO_2 überginge. Heizvorrichtungen, in denen eine Bildung unverbrannten Kohlenoxyds stattfindet, verursachen also eine um so stärkere Vergeudung der Brennstoffe, je größer die gebildete Kohlenoxydmenge ist. Daher besitzt die Bestimmung des Kohlenoxyds in den Rauchgasen für die Industrie eine große Bedeutung.

Die beträchtliche Energie, die bei der Bindung des Sauerstoffs an Kohlenoxyd stattfindet, macht dieses zu einem energischen Reduktionsmittel. In der Wärme reduziert es zahlreiche Metalloxyde wie CuO , Fe_2O_3 :



Diese Reaktion benutzt man in der Metallurgie.

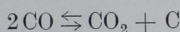
Die Umsetzung



ist stark endothermisch und verbraucht 44800 Kalorien. Man konnte daher voraussetzen, daß sie nur bei höheren Temperaturen vor sich geht. Dagegen muß bei niedriger Temperatur das Kohlenoxyd unbeständig sein, da seine Zersetzung pro Grammolekül 22400 Kalorien liefert; es muß sogar ein explosiver Körper sein, ebenso wie Cl_2O (vgl. 154).

Bei gewöhnlicher Temperatur befindet sich das Kohlenoxyd ebenso wie Stickoxyd (vgl. 282) und noch einige andere endothermische Verbindungen im falschen Gleichgewicht. Es zersetzt sich mit einer Geschwindigkeit, die praktisch gleich Null ist; bis jetzt ist kein Katalysator für die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur bekannt. Bei Temperaturen jedoch, die 300° übersteigen, wird die Geschwindigkeit der Zersetzung merklich, wenigstens in Gegenwart gewisser Katalysatoren, von denen die Oxyde des Eisens, Nickels, Kobalts die besten sind.

Die Reaktion



wird wiedergegeben durch die Gleichgewichtsbedingung

$$k C_{\text{CO}}^2 = C_{\text{CO}_2}$$

Das Verhältnis

$$\frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}}^2}$$

ist unabhängig von der Menge des vorhandenen Kohlenstoffs (vgl. 109); man muß also denselben Gleichgewichtszustand erhalten, wenn man Kohlensäureanhydrid mit überschüssigem Kohlenstoff zusammenbringt. Fein verteilter Kohlenstoff, besonders solcher aus Holzkohle, ist gleichfalls ein Katalysator dieser Reaktion. Man wird also den Dissoziationskoeffizienten des Kohlenoxyds bestimmen können, indem man das Verhältnis von CO und CO_2 bestimmt, das man erhält, indem man Kohlenstoff in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid bis zum Gleichgewicht erhitzt. So hat man gefunden, daß bei 400° das Kohlenoxyd zu 99% dissoziiert ist, während bei 1000° die Dissoziation praktisch gleich Null ist.

Die Dissoziation des Kohlenoxyds verursacht die Abscheidung von Kohlenstoff. Die Kenntnis dieser Tatsache ist wichtig für den Betrieb von Vergasern und Hochöfen.

382. In der Industrie wird das Kohlenoxyd zum Heizen der Siemensöfen benutzt. Diese enthalten zwei verschiedene Teile, den Generator und den eigentlichen Ofen. Der Gasbildner besteht aus einem Rostherd auf dem man das Brennmaterial in dicker Schicht verbrennt (Fig. 55). Die Steinkohle verwandelt sich in Kohlenoxyd, zugleich entstehen flüchtige Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas) durch Destillation der oberen Schichten. Diese im Verein mit Kohlenoxyd und einem großen Überschuß von Stickstoff (70%) bilden das Gas des Gaserzeugers. Benutzt man Koks zum Beschießen des Rostes, so entsteht nur Kohlenoxyd. Die brennbaren Gase werden zum Ofen geleitet. Das grundlegende Prinzip des Siemensofens besteht darin, die sonst verlorengelassene Wärme der Verbrennungsprodukte auszunutzen und damit die Luft und den Brennstoff vor dem Eintritt in den Ofen anzuwärmen. Um dieses

vorhergehende Erwärmen des Brennstoffes zu ermöglichen, muß er gasförmig sein. Der Gasbildner setzt allerdings mit Wärmeverlust die

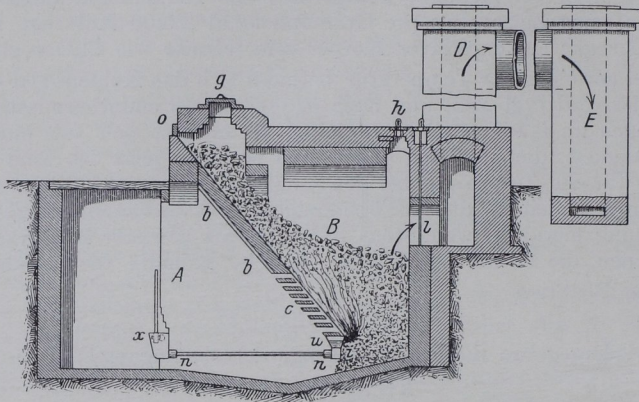


Fig. 55.

Steinkohle oder den Kohlenstoff in gasförmigen Brennstoff um. Die Anlage des Siemensofen ist schematisch in Fig. 56 gegeben.

Gas und Luft treten durch G und G' ein. Sie dringen, wenn die Klappen A und B die in der Figur angegebene Stellung einnehmen, in die Kammern R₃ und R₄ ein, die mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind, und werden dann in den Ofen geleitet, in den sie durch die Öffnungen C₃ und C₄ eintreten. Dabei verbrennen sie, ihre

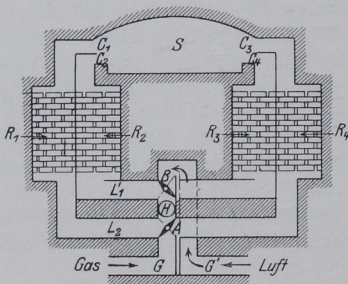


Fig. 56.

Verbrennungsprodukte entweichen durch C₁ und C₂ und müssen die Kammern R₁ und R₂ durchströmen, die gleichfalls mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind. Dort geben sie ihre Wärme an die Steine ab, die sie auf helle Rotglut erhitzen, dann strömen sie durch die Kanäle L₁ und L₂ in den Schornstein H. Haben die Kammern

R₁ und R₂ eine genügende Temperatur erreicht, so verändert man die Stellung der Klappe A und B (gestrichelt gezeichnet), Gas und Luft müssen dann durch R₁ und R₂ strömen und sich sehr stark erwärmen, während die Verbrennungsprodukte R₃ und R₄ anwärmen. Haben die Kammern R₁ und R₂ sich abgekühlt, so sind R₃ und R₄ warm geworden, und nun wird der Gasstrom von neuem durch Umlegen von A und B seine Richtung ändern. Durch eine periodische Veränderung der Zirkulation der Gase gelangt man dazu, dem Ofen beständig hoch erhitze Luft und Brennstoff (1300°) zuzuführen, wodurch eine viel höhere thermische Ausbeute erzielt wird als bei gewöhnlichen Öfen (siehe Flammen).^{*} Die Vortheile dieser Anlage sind mannigfaltig trotz des Verlustes, der dadurch

R₁ und R₂ eine genügende Temperatur erreicht, so verändert man die Stellung der Klappe A und B (gestrichelt gezeichnet), Gas und Luft müssen dann durch R₁ und R₂ strömen und sich sehr stark erwärmen, während die Verbrennungsprodukte R₃ und R₄ anwärmen. Haben die Kammern R₁ und R₂ sich abgekühlt, so sind R₃ und R₄ warm geworden, und nun wird der Gasstrom von neuem durch Umlegen von A und B seine Richtung ändern. Durch eine periodische Veränderung der Zirkulation der Gase gelangt man dazu, dem Ofen beständig hoch erhitze Luft und Brennstoff (1300°) zuzuführen, wodurch eine viel höhere thermische Ausbeute erzielt wird als bei gewöhnlichen Öfen (siehe Flammen).^{*} Die Vortheile dieser Anlage sind mannigfaltig trotz des Verlustes, der dadurch

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.

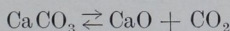
Kohlensäureanhydrid CO_2 .

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).

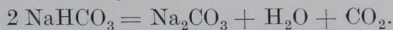
Es entsteht:

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).

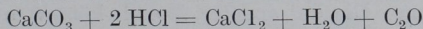


Der Vorgang ist reversibel; man erzielt die Umwandlung dadurch, daß man das Kohlensäureanhydrid in dem Maße, wie es sich bildet, entweichen läßt.

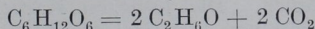
3. Saure Karbonate zerfallen leicht in neutrale Karbonate, Wasser und Kohlensäureanhydrid.



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.