Scheinbar anomale Zersetzungen durch Kohlensäure; von Fr. Mohr.

(Eingelaufen den 3. December 1876.)

Die Kohlensäure gilt für eine der schwächsten Säuren, welche durch jede andere ausgetrieben werden könnte. Doch giebt es auch Fälle, wo die Kohlensäure weit stärkere Säuren, wie Phosphorsäure, Essigsäure, Chromsäure und andere zu verdrängen im Stande ist. Die Erforschung solcher Fälle ist der Gegenstand des Folgenden.

Die Kohlensäure wurde in einem grossen Kipp'schen Apparate aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt und einmal durch eine Waschflasche mit doppelt-kohlensaurem Kali hindurchgeleitet. Die Absorption fand in einem Kölbchen statt von ungefähr 150 CC. Inhalt. Dieses war mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, dessen eine Oeffnung die zuleitende Glasröhre aufnahm, während die andere durch eine Glasröhre mit Kautschukrohr und Quetschhahn versehen war. Durch diese konnte man die in der Absorptionsflasche enthaltene Luft herauslassen und dann nach Schluß des Quetschhahns die Flüssigkeit unter dem Drucke reiner Kohlensäure stehen lassen. Beim Schütteln der mit langer Kautschukröhre versehenen Absorptionsflasche konnte man an der Waschflasche sehen, ob noch Gas aufgenommen wurde.

1. *Essigsaurer Baryt.* — 10 Grm. wurden in Wasser gelöst, filtrirt und auf 100 CC. verdünnt in die Absorptionsflasche gebracht. Es entstand sehr bald eine Trübung der Flüssigkeit, dann unter fortwährender Absorption ein reich-

licher Niederschlag.* Als keine Absorption mehr statt fand, wurde abgenommen. Die Flüssigkeit röthete blaues Lackmuspapier sehr stark. Der durch Auswaschen gereinigte kohlen-saure Baryt wog geglüht 0,887 Grm. Das klare Filtrat wurde erhitzt, um die Kohlensäure zu vertreiben und dann mit Baryt-wasser und Lackmus titrimetrisch gemessen. Das Barytwasser hatte den Titer : $\times 0,341 = \text{Normal}$. Es wurden 26,2 CC. Barytwasser verbraucht = 8,9342 CC. Normal und diese mit 0,060 multiplicirt zeigen 0,539 Grm. Essigsäurehydrat an, welche in Freiheit gesetzt waren. Aus dem kohlen-sauren Baryt berechnet sich das Essigsäurehydrat ($78,5 : 60 = 0,887 : x$) zu 0,678 Grm.

Durch das längere Kochen, um die Kohlensäure auszu-treiben, war etwas Essigsäure verflüchtigt worden.

Wir haben also hier den ganz bestimmten Fall, daß Koh-lensäure Essigsäure ausgetrieben hat, und wir finden genügen-den Grund dazu in der Unlöslichkeit und Cohäsion des koh-lensauren Baryts.

Essigsaurer Kalk und Strontium gaben keine Nieder-schläge.

2. *Essigsaurer Zinkoxyd*. — 10 Grm. zu 100 CC. gelöst. Es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus-gewaschen 9,4 CC. kohlen-saures Gas = 0,018 Grm. ergab. Die filtrirte Flüssigkeit trübte sich beim Erhitzen durch Ent-weichen von Kohlensäure, wodurch also doppelt-kohlen-saures Zinkoxyd zersetzt wurde, klärte sich aber bei fernerm Kochen wieder auf, indem die freie Essigsäure das kohlen-saure Zinkoxyd wieder löste.

3. *Bleizucker*. — 10 Grm. zu 100 CC. gelöst und filtrirt. Beim Einleiten von Kohlensäure zeigte sich sehr bald eine Trübung und allmähig bildete sich ein sehr reichlicher Nieder-schlag von kohlen-saurem Bleioxyd. Dasselbe abgewaschen und auf einem Filtrum mit gleich schwerem Gegenfiltrum als

Tara gewogen betrug 4,715 Grm. Die Kohlensäure bestimmt wog 0,785 Grm.; berechnet 0,776 Grm. Die klar filtrirte Flüssigkeit reagirte stark sauer. Es wurde die Kohlensäure weggekocht und die Säure mit Barytwasser gemessen. Es wurden 113,6 CC. des obigen Barytwassers verbraucht = 38,7376 CC. Normal, und diese mit 0,051 multiplicirt geben 1,9756 Grm. wasserleere Essigsäure. Die angewandten 10 Grm.

Bleizucker enthalten $\frac{51 \times 10}{190} = 2,684$ Grm. wasserleere

Essigsäure; es waren also $\frac{1,9756 \times 100}{2,684}$ oder 73,60 p C. von

dem Bleizucker durch die Kohlensäure zersetzt worden. Bei sehr niedriger Temperatur würde sicher noch mehr zersetzt worden sein. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß Bleizucker selbst mit destillirtem Wasser niemals eine vollkommen klare Lösung giebt. Trockener Bleizucker mit kohlensaurem Gase geschüttelt absorbirte nichts, wie man an der Waschflasche ersehen konnte. Wurde Wasser hinzugegeben, so entstand sogleich eine trübe Lösung und die Absorption ging wieder rasch vor sich. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Blasen der Kohlensäure anfänglich rasch platzten; als aber der Niederschlag bedeutender wurde, blieben die Blasen stehen, füllten das Gefäß und drohten überzusteigen. Es ist dieß eine Cohäsionserscheinung, die sich leicht erklärt. Wasser hat zu festen Körpern, die keine Fette sind, eine größere Adhäsion als zu sich selbst, weshalb solche Körper benetzt aus dem Wasser herausgezogen werden. Ist nun eine Flüssigkeit mit festen Körpern gemengt, so entsteht dadurch eine größere Cohäsion, worauf das Blasenbilden beruht. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Kohlensäure durch Barytwasser auffängt und bestimmt. Anfangs, wo noch viel atmosphärische Luft durchgeht, platzen die Blasen leicht, sobald aber das Barytwasser milchweiß geworden ist, so steigen

die Blasen auf und platzen erst nach längerer Zeit. Entwickelt man Chlorgas aus feinem Braunsteinpulver, so steigt die Masse ebenfalls leicht über. Der entgegengesetzte Fall ist der, wo Fette auf der Flüssigkeit schwimmen. Das Wasser hat zu Fett weniger Adhäsion als zu sich selbst. Wird ein Tröpfchen Paraffin oder Talg auf eine Blase gehoben, so muß die Blase platzen, weil sich das Wasser von dem fetten Körper wegzieht und durch das entstehende Loch entweicht die Luft und die Blase fällt zusammen. Wie wenig Paraffin dazu gehört, eine große Oberfläche ruhig kochend zu machen, erkennt man aus der irisirenden Schicht, welche flüssige Fette auf einer nassen Oberfläche bilden. Das geschmolzene Paraffin bedeckt in gleicher Weise die ganze Oberfläche.

Um wieder auf unseren Gegenstand zurückzukommen, so haben die bisher vorggeführten Beispiele, wobei unlösliche kohlensaure Verbindungen ausgeschieden wurden, in der entstehenden Cohäsion der neuen Verbindung eine genügende Erklärung gefunden.

Es giebt aber auch Fälle, wo nichts ausgeschieden wird und dennoch eine Zersetzung erfolgt.

4. *Einfach-chromsaures Kali.* — 5 Grm. wurden zu 100 CC. gelöst. Die Absorption ging stark vor sich, die Farbe der Flüssigkeit verdunkelte sich, doch nicht ganz so stark, als wenn Bichromat vorläge. Nachdem die Absorption vollendet war, wurde der Kohlensäureapparat abgelöst, die Flasche mit einem Blasebalg ausgeblasen, um das nicht absorbirte Gas zu entfernen und dann die absorbirte Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben und in 3 vorgelegten Flaschen mit Chlorbaryum-Ammoniak aufgefangen. Ein Strom kohlensäurefreier Luft (durch eine Kalk-Glaubersalzlöhre) wurde durch die 4 Flaschen durchgesaugt, die 3 Chlorbaryumflaschen im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten der kohlensaure Baryt gesammelt und gewogen. Er wog 2,675 Grm. Die

ausgekochte Chromsalzlösung gab mit Chlorcalcium keinen Niederschlag und entwickelte mit Salzsäure keine Kohlensäure. Es war also alle Kohlensäure durch das Kochen wieder ausgetrieben worden.

Die 5 Grm. chromsaures Kali enthalten 2,420 Grm. Kali und diese verlangen Kohlensäure 1,130 Grm.

Die 2,675 Grm. kohlensaurer Baryt ($\times 0,223$) enthalten 0,596 Grm. Kohlensäure; man kann also annehmen, daß

$$\frac{0,596 \times 100}{1,130} = 52,7 \text{ pC. des Kalis an Kohlensäure getreten}$$

und eine entsprechende Menge doppelt-chromsaures Kali gebildet worden sei, wofür die Verdunkelung der Farbe spricht; oder man kann annehmen, daß sich doppelt-kohlensaures Kali neben doppelt-chromsaurem Kali und neben absorbirter Kohlensäure gebildet habe. Nehmen wir den Absorptionscoëfficient für die vorliegenden Fälle gleich dem des reinen Wassers, was sicher die ungünstigste Annahme ist, so beträgt derselbe, da die Versuche bei Zimmertemperatur gemacht wurden, bei 19,1° C. *) 0,8963. Die 100 CC. Flüssigkeit konnten also 89,63 CC. Kohlensäure absorbirt halten, 1 CC. Kohlensäure bei 19° C. und 760 MM. Bar. wiegt nach Dietrich's**) Tabelle 0,001799 Grm.; die 89,63 CC. wiegen also 0,161 Grm.; ziehen wir diese als möglicherweise absorbirt von den 0,596 Grm. ab, so bleiben 0,485 Grm. Kohlensäure als von Kali gebunden übrig, und nehmen wir Bicarbonat an, so nehmen die 0,485 Grm. Kali 0,435 Grm. Kohlensäure auf, um damit 0,900 Grm. doppelt-kohlensaures Kali zu bilden. Der Rest ist dann einfach- und doppelt-chromsaures Kali. Das letztgenannte Salz ist kein saures, sondern höchstens ein neutrales Salz, da es

*) Bunsen, gasometrische Methoden, S. 162.

**) Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie, 4, 143.

Jodkalium nicht zersetzt; in diesem Sinne ist das einfach-chromsaure Kali ein basisches Salz und deshalb die Absorption der Kohlensäure erklärlich.

5. *Borax*. — 5 Grm. zu 100 CC. gelöst. Die Lösung nahm sehr viel Kohlensäure auf, blieb aber natürlich klar. Die Kohlensäure wurde durch langes Kochen ausgetrieben. Die abgekochte Flüssigkeit gab mit verdünntem Chlorcalcium einen starken Niederschlag und entwickelte mit Salzsäure kohlen-saures Gas. Es war also Borsäure ausgeschieden und durch das Kochen nicht wieder ganz in Besitz des Natrons getreten, so daß kohlen-saures Natron neben freier Borsäure vorlag. Der aus den Chlorbaryum - Ammoniakflaschen gewonnene kohlen-saure Baryt wog 1,995 Grm. = 0,445 Grm. Kohlen-säure, und ziehen wir davon die möglich absorbierte Kohlen-säure mit 0,161 Grm. ab, so bleiben 0,284 Grm. Kohlen-säure welche zersetzend auf den Borax eingewirkt haben.

Kieselfeuchtigkeit und Wasserglas werden durch Kohlen-säure bis zum Gelatiniren zersetzt. Es wurden darüber keine Versuche gemacht, da diese Flüssigkeiten schon in ihren Flaschen Kohlensäure anziehen.

6. *Phosphorsaures Natron*. — 10 Grm. zu 100 CC. gelöst. Reichliche Absorption. Die ausgekochte Kohlensäure gab 2,811 Grm. kohlen-s. Baryt ($\times 0,223$) = 0,627 Grm. Kohlensäure. Davon ab die möglich absorbierten 0,161 Grm. lassen 0,466 Grm. gebunden an Natron, so daß hier Kohlen-säure die Phosphorsäure verdrängt hat. Die ausgekochte Flüssigkeit enthielt keine Kohlensäure mehr, brauste nicht mit Salzsäure und fällte Silbersalze gelb. Phosphorsaures Natron reagirt alkalisch; es färbt Cochenilletinctur violett, und man kann darin das Natron mit Salzsäure austitriren, als wenn gar keine Phosphorsäure vorhanden wäre.

7. *Phosphorsaures Natron-Ammoniak* (Sal microcosmicum). — 10 Grm. zu 100 CC. gelöst; die Absorption

geschah rasch und reichlich. Die durch Kochen ausgetriebene Kohlensäure gab 2,831 Grm. kohlensauen Baryt = 0,631 Grm. Kohlensäure. Es waren also hier nach Abzug der absorbirten Kohlensäure 0,470 Grm. CO_2 gebunden und hatten eine entsprechende Menge Phosphorsäure deposedirt.

8. *Essigsäures Natron*. — 10 Grm. zu 100 CC. gelöst. Die durch Kochen vertriebene Kohlensäure erzeugte 1,080 Grm. kohlensauen Baryt = 0,240 Grm. Kohlensäure. Davon die möglich absorbirte Kohlensäure mit 0,161 Grm. abgezogen lassen 0,079 Grm. Kohlensäure als gebunden und als neben der in Freiheit gesetzten Essigsäure vorhanden erkennen. Da sich hier nichts ausscheiden konnte, so beträgt die Menge der aufgenommenen Kohlensäure weniger, als in jenen Fällen von essigsaurem Baryt und Bleioxyd.

9. *Seignettesalz*. — Nicht gewogene Menge. Nach einiger Zeit trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich Weinstein aus, der mit Weingeist abgewaschen und mit Baryt titirt sich zu 0,2564 Grm. herausstellte. Auch hier wirkte die entstehende Cohäsion des Weinsteins auf die fortschreitende Zersetzung.

Aus den mitgetheilten Fällen ist ersichtlich, daß Kohlensäure unter Verhältnissen im Stande ist, Essigsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, Weinsäure aus dem Besitz von Basen zu verdrängen und sich an ihre Stelle zu setzen und da Kohlensäure eine der schwächsten Säuren ist, so kann man wohl allgemein voraussetzen, daß jede zu einem Salze hinzukommende andere Säure einen Theil desselben zersetzen und sich in Besitz eines Theiles der Base setzen werde, selbst wenn kein Niederschlag entsteht. Wird Kohlensäure absorbirt, so wird Wärme frei und die Summe der freiwerdenden Wärme ist, aufser von der Menge der Kohlensäure, abhängig von dem neuen Cohäsionszustande der Kohlensäure, d. h. von ihrer Flüchtigkeit in der neuen Verbindung.

Kohlensäure von Wasser absorbirt entwickelt weniger Wärme als von einfach-kohlensaurem Natron absorbirt; mit diesem weniger als von Kalkhydrat; mit diesem weniger als von Barythydrat. Die freiwerdende Wärme ist das Maass der molecularen Bewegung, welche die Kohlensäure in jedem einzelnen Falle ausgiebt, und da die Kohlensäure im kohlensauren Baryt weniger flüchtig ist, als im kohlensauren Kalk, so muß sie im ersten Falle mehr Wärme ausgeben. Umgekehrt muß die Kohlensäure, wenn sie entwickelt wird, wieder freie Wärme aufnehmen, um in den Gaszustand überzutreten, und wenn diese nicht vorhanden ist, so findet die Zersetzung nicht statt. So fand Landolt, daß Salzsäure den kohlensauren Kalk bei -20° C. nicht angreift und zersetzt, wohl aber noch kohlensaures Natron. Im ersten Falle war noch die Cohäsion zu überwinden, worauf immer ein Theil lebendige Kraft verwendet werden muß. Es ist auch eine Temperatur denkbar, wobei die Salzsäure auch das kohlensaure Natron oder Kali nicht mehr zersetzt. Daß verdünnte Säuren schwächer wirken als concentrirte, erklärt sich dadurch, daß das verdünnende Wasser an der freiwerdenden Wärme Theil nimmt. Salzsäure zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur den gefällten kohlensauren Kalk, Strontian, Baryt, aber schon viel schwächer Kalkspath, Arragonit, Strontianit und Witherit; dagegen greift sie krystallisirten Eisenspath, Zinkspath, Manganspath, Weisbleierz ohne Erwärmung nur unbedeutend an. Wird aber die für den Gaszustand der Kohlensäure fehlende Wärme von außen zugeführt, so geht die Zersetzung bis zu Ende vor sich.

Bohrsäure und kohlensaures Natron entwickeln kein Gas; durch Kochen wird aber reichlich Kohlensäure entwickelt und durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen; umgekehrt sahen wir oben die Kohlensäure Borsäure ausscheiden, aber bei niedriger Temperatur; dasselbe gilt für die anderen vorge-

führten Fälle. Von diesen reciproken Processen ist der wichtigste das gegenseitige Verhalten von Kohlensäure und Kieselsäure, welches bei dem Bau der Gebirge die größte Bedeutung hat. Kohlensäure zersetzt bei anhaltender Einwirkung alle natürlichen Silicate. Der Feldspath, ein Trisilicat von Kali und Thonerde, welches wir im gepulverten Zustande nicht durch Salzsäure oder Schwefelsäure aufschließen können, wird in der Natur im festen krystallinischen Zustande in Kaolin verwandelt, der noch auf dem darunter liegenden Granit aufsitzt. In gleicher Weise werden Basalt, Diorit, Dolerit und ähnliche Felsarten in loco in plastischen Thon verwandelt, und die dicht daneben liegenden Braunkohlenlager zeigen dafs Kohlensäure das zersetzende Agens war. Umgekehrt dringen Kieselerde haltende Infiltrationen in Kalkstein, Thonschiefer, Sandstein ein, und verwandeln diese in Basalt, Dolerit, Gneifs, Granit je nach der Natur der aufgelösten Stoffe. Bei Kalkgebirgen muß sich die Kohlensäure gasförmig entwickeln, wozu die nach unten zunehmende Temperatur, der Erde die Wärme hergiebt. Bei Daubitz in Böhmen, unweit Herrenhut, stößt ein in Säulen anstehender Basalt an einen gelben Kalkstein und auf der Zwischenstufe finden sich alle Mengungen von Basalt und Kalk. Die Farbe des Kalksteines geht allmählig durch Grau in Schwarz über und er kann dann nicht mehr zu Aetzkalk gebrannt werden, weil er verglast und sich nachher nicht mehr mit Wasser löscht. Eine solche Zwischenstufe ergab mir 60,7 pC. kohlensauren Kalk und schon 1,104 pC. Magneteisen. Näher am Basalt waren nur mehr 50,167 pC. kohlensaurer Kalk vorhanden. In unseren siebengebirgischen Basalten ist nicht ein Kubikzoll zu schlagen, der nicht kohlensaures Eisenoxydul und kohlensauren Kalk enthielte, welche Bestandtheile jede Annahme eines feuerflüssigen Zustandes abweisen. Wir können übrigens die beiden umgekehrten Processe künstlich nachahmen. Wasserglas wird durch Kohlensäure vollständig zer-

setzt und wenn man gefällte und geglühte Kieselsäure mit einfach-kohlensaurem Natron kocht, so geht reichlich Kohlensäure über. Es ist bekannt, daß man analytisch die ausgeschiedene Kieselerde durch Kochen mit kohlensaurem Natron auf ihre Reinheit prüft, und daß wenn sie sich darin löst, nothwendig die Kohlensäure ausgeschieden sein muß. Ebenso wurde analytische Kieselerde mit gefällttem kohlensaurem Kalk gekocht und dabei reichliche Mengen Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen. Was wir hier durch Siedhitze erreichen, erzwingt die Natur durch die Länge der Dauer. Eine Reihe solcher Vorgänge kommen in der Natur vor, welche wir in unseren Laboratorien mit den stärksten Agentien nicht nachahmen können. Schwefelkies wird von Salzsäure nicht angegriffen; in der Natur wird er durch Kohlensäure und Sauerstoff in Brauneisenstein umgesetzt. Bergkrystall löst sich weder in Flusssäure noch ätzendem Alkali. In der Natur finden wir angenagte Bergkrystalle, die mit einem wasserhaltigen Chlorit durchzogen sind. Von den unlöslichsten Stoffen, wie Flusspath, Schwerspath u. a. finden sich Pseudomorphosen, wo also diese Körper durch Wasser müssen weggeführt worden sein. Für Manganhyperoxyd kennen wir kein Lösungsmittel und dennoch findet sich der Pyrolusit in schönen Krystallen ausgebildet. Hier bewirkt die Zeit, was die stärksten Affinitäten nicht vermögen.