

Metalle.

Man hat die Elemente eingetheilt in Metalle und Nichtmetalle oder „Metalloide“, d. h. Elemente, welche mit den Metallen eine gewisse Aehnlichkeit haben, aber doch nicht Metalle sind. Diese Unterscheidung stammt aus einer Zeit, wo man den Metallen eine Reihe physikalischer Eigenschaften zuschrieb, von denen man glaubte, dass sie denselben eigenthümlich, und zu ihrer Classification geeignet seien. Als solche charakteristische, nur den Metallen zukommende Eigenschaften galten: der Glanz, den man nach ihnen „Metallglanz“ genannt hat, ferner Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität, ein hohes, die Zahl 6 übersteigendes specifisches Gewicht, Undurchsichtigkeit u. a. m.

Wir wissen jetzt, dass keine jener physikalischen Eigenschaften ausschliesslich den Metallen zukommt. Metallglanz theilen mit den Metallen Jod, Tellur, Graphit. Leiter der Wärme ist Tellur, Leiter der Elektrizität sind Graphitkohle, Selen u. a.; ein die Zahl 6 übersteigendes Volumgewicht hat das Tellur; sodann aber kennen wir in dem Kalium, Natrium u. s. w. Metalle, welche ein geringes Volumgewicht haben, sogar leichter sind als Wasser.

Der Begriff des Wortes „Metall“, gegenüber den nichtmetallischen Elementen, ist demnach kein scharf begränzter; es ist unmöglich anzugeben, welche Eigenschaft den Metallen und welche den Metalloiden zukommt, wie es überhaupt ein eitles Unternehmen ist, Naturkörper genau classificiren zu wollen.

Dies schliesst aber nicht aus, dass wir der Uebersichtlichkeit halber, zumal zur Erleichterung des Lernenden, da, wo ein solches

Bedürfniss sich geltend macht, durch künstliche Grenzen Naturerscheinungen und Stoffe, die eine gewisse Aehnlichkeit haben, in Gruppen zusammenstellen, sie nach einem willkürlichen Princip classificiren.

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass es die Uebersicht über die mehr als 60 Elemente, welche die heutige Chemie annimmt, erleichtert, wenn wir dieselben nach gewissen chemischen Aehnlichkeiten gruppiren, wie es in diesem Lehrbuch bereits mit den Elementen der sogenannten Schwefel- und Stickstoffgruppe, und mit den Haloiden geschehen ist; aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Eintheilung der gesammten Elemente in Metalle und Metalloide beizubehalten, und, nachdem die Benutzung gewisser physikalischer Eigenschaften zur scharfen Trennung der Metalle und Metalloide sich als ungeeignet und unbrauchbar erwiesen hat, nach anderen Merkmalen und Eigenthümlichkeiten zu suchen, welche uns gestatten, den Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, die Haloide, so wie die Elemente der Schwefel- oder Stickstoffgruppe u. s. w., in den chemischen Vorträgen und Lehrbüchern von dem Kalium, Aluminium, Zink, Blei, Silber u. a. getrennt zu behandeln.

Zu einer künstlichen Classification chemischer Stoffe können aber nicht die physikalischen Eigenschaften derselben als Grundlage dienen, eine solche muss naturgemäss sich auf das chemische Verhalten stützen. Hierzu finden wir in dem chemischen Charakter der Sauerstoffverbindungen einen brauchbaren Halt.

Die Sauerstoffsalze entstehen durch Vereinigung von Sauerstoffsäuren mit Sauerstoffbasen.

Die grösste Zahl der Elemente erzeugt bei Vereinigung mit Sauerstoff Oxyde mit vorwaltend basischem Charakter, die andere kleinere Zahl derselben aber bildet fast ausschliesslich Oxyde mit sauren Eigenschaften. Zur letzteren Classe gehören die Elemente, welche wir bis jetzt behandelt haben — nennen wir sie, mit Beibehaltung der üblichen Bezeichnung, „Metalloide“ —. Die, vorzugsweise Oxyde mit basischen Eigenschaften bildenden Elemente sind die Metalle.

Dass die hierauf fussende Unterscheidung der Elemente in Metalle und Metalloide nicht naturgemäss, sondern willkürlich,

und dass sie nicht consequent durchführbar ist, ergibt sich aus folgenden Erwägungen: 1. Der Sauerstoff selbst gehört zu keiner der beiden Classen; wir zählen ihn dennoch zu den Metalloiden. — 2. Der Wasserstoff übernimmt häufig die Rolle eines Metalls, und sein Oxyd, das Wasser, spielt bald die Rolle einer Base, bald die einer Säure. — 3. Das Antimon, obgleich den Metalloiden zugezählt, bildet mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, das Antimonoxyd. — 4. Die Metalle Mangan und Chrom erzeugen mit Sauerstoff neben basischen Oxyden auch solche mit sauren Eigenschaften, die Mangansäure und die Chromsäure. — 5. Die basischen Oxyde mancher Metalle, z. B. das Bleioxyd, Zinnoxid fungiren in gewissen Verbindungen als Säuren. Das Bleioxyd, welches mit Salpetersäure salpetersaures Bleioxyd liefert, erzeugt mit Kali ein Salz, das Bleioxyd-Kali, worin letzteres die Base, jenes die Säure ist.

Wie man sieht, ist die Unterscheidung der Elemente in Säuren und Basen erzeugende eben so wenig, wie andere Classificationen consequent durchführbar, sondern nur geeignet, Elemente, welche in manchen wichtigen Punkten sich verschieden verhalten, getrennt zu behandeln.

„Metall“ und „Salz“ sind zwei zusammengehörige Begriffe, da alle Salze, — wenigstens die anorganischen, und wenn wir Ammonium als Metall ansprechen —, Metallverbindungen sind. Die Frage: was verstehen wir unter Salz? ist kaum leichter zu beantworten, als anzugeben, was ein Metall ist.

Auf S. 88 ist darüber bereits gesagt, dass wir Salze die Producte der Vereinigung von Säuren mit Basen nennen. Wir haben damit erfahren, woraus die Salze entstehen, aber nicht, was dieselben sind, woraus sie bestehen.

Das Wort Salz kurz zu definiren, wird dadurch noch wesentlich erschwert, dass zwei Classen von Salzen existiren, welche schon Berzelius als Haloidsalze und Amphidsalze unterschieden hat. Sehen wir, was beiden gemein ist, und wodurch sich beide unterscheiden.

Salze sind binäre Verbindungen, zusammengesetzt aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandtheile, von denen sich ersterer, das Metall, bei der Elektrolyse stets am negativen, letzterer stets am positiven Pol absondert. Aus dem Verhalten derjenigen Salze gegen den elektrischen Strom, welche den-

← 1. Metallide
 2. 1/2 Sauerstoff-
 3. Sauerstoff

selben leiten, schliessen wir auf die Constitution derer, welche, wegen mangelnden Lösungsmittels, oder weil sie überhaupt nicht, auch nicht durch Schmelzen, in den flüssigen Zustand gebracht werden können, nicht elektrolysirbar sind.

Kochsalz (Chlornatrium) wird, geschmolzen oder gelöst, durch den galvanischen Strom in Chlor und Natrium gespalten. Ersteres geht zum positiven, letzteres zum negativen Pol. Bei Gegenwart von Wasser wird dieses durch das Natrium zerlegt, und an Stelle des Natriums erhalten wir gelöstes Natriumoxydhydrat und Wasserstoff.

Das Chlornatrium gehört zu der Classe von Salzen, welche die beiden constituirenden Bestandtheile, das Metall und den negativen Körper, das Haloid, in unmittelbarer Verbindung enthalten. Wir heissen sie die Haloidsalze, weil nur die Haloide nebst den diesen gleichenden, zusammengesetzten Stoffen, Cyan, Schwefelcyan u. a., nicht aber eben so die anderen Metalloide, mit den Metallen sich zu Salzen vereinigen können.

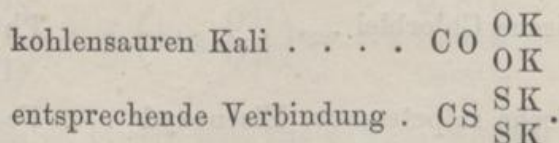
Die der anderen Classe angehörenden Salze, die Amphidsalze, sind gleichfalls binäre Verbindungen, sie enthalten auch je einen positiven und negativen Bestandtheil, diese aber nicht direct mit einander verbunden, sondern durch ein drittes Glied, gewöhnlich Sauerstoff, copulirt. Ist diese Copula Sauerstoff, so nennen wir die betreffenden Verbindungen Sauerstoffsalze, ist dieselbe Schwefel, so resultiren die Schwefel- oder Sulfosalze.

Ein Haloidsalz kann in ein Sauerstoffsalz übergehen, dadurch, dass sich zwischen die Atome des Haloids und des Metalls ein Sauerstoffatom einschiebt, dieselbe trennend und zugleich wieder verbindend. Dieser Process vollzieht sich bei der Umwandlung des Chlornatriums in unterchlorigsaures Natron: $\text{Na Cl} + \text{O} = \text{Na O Cl}$. Das copulirende zweiwerthige Sauerstoffatom gehört beiden, dem Natrium wie dem Chlor zugleich an.

Gewöhnlich besteht das elektronegative Glied der Sauerstoffsalze (hier und da auch das positive Glied) aus einem zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radical. So fungirt in dem salpetersauren Kali $\text{NO}_2 \text{OK}$ das Radical: NO₂, die Untersalpetersäure (Nitryl), in dem schwefelsauren Natron $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{matrix}$ das Radical: SO₂ (schweflige Säure), in dem phosphorsauren Natron $\text{PO}_3 \text{Na}_3$ das noch nicht isolirte, dreiwerthige Radical: PO.

Auch zwei Metalle können, durch Sauerstoff copulirt, Salze liefern, so das Blei und Kalium in dem Bleioxyd-Kali: $\text{Pb} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix}$. In diesem Salze ist das Kalium das elektropositive, das Blei das negative Element.

Zu den Sulfosalzen gehört das Product der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelnatrium, die dem



In solchen Salzen können die als Copula fungirenden Sauerstoff- und Schwefelatome einander ersetzen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{CO} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{SK} \end{matrix}$ ist zur Zeit zwar noch nicht bekannt, aber wir haben in dem S. 194 besprochenen thioschwefelsauren Natron: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{SNa} \end{matrix}$ einen Repräsentanten dieser noch wenig gekannten Art von anorganischen Salzen. In der organischen Chemie sind dieselben zahlreicher vertreten.

Dass auch Fluor als zweiwerthiges Element gleich dem Sauerstoff und Schwefel in Salzen als Copula fungiren kann, ist schon S. 154 angedeutet.

Wir unterscheiden neutrale, saure und basische Salze. — Einbasische Säuren, d. h. diejenigen, welche nur ein durch einwerthige Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, z. B. die Salpetersäure: $\text{NO}_2 \text{OH}$, und einsäurige Basen, d. h. solche, welche nur ein durch ein einwerthiges Säureradical vertretbares Wasserstoffatom besitzen, z. B. Kalihydrat: KOH , können nur neutrale Salze erzeugen.

Nur die mehrbasischen Säuren, welche, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, mehr als ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, liefern saure Salze, dadurch, dass nur ein Theil dieser Wasserstoffatome gegen Metallatome wirklich ausgetauscht wird (vergl. S. 252).

In gleicher Weise entstehen basische Salze dadurch, dass von den Wasserstoffatomen einer mehrsäurigen Base, z. B. des Blei-

S. f. Bleioxydhydrat

oxydhydrats: $\text{Pb} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder des Eisenoxydhydrats: $\text{Fe} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, bloss

ein Theil durch Säureradicale, oder nur ein Theil der Hydroxyle durch Haloide vertreten wird. Solche basische Salze sind:

das basisch-salpetersaure Bleioxyd	$\text{Pb} \begin{matrix} \text{ONO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$
das basische Chlorblei	$\text{Pb} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$
das basische salpetersaure Eisenoxyd	$\text{Fe} \begin{matrix} \text{ONO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$
das basische schwefelsaure Eisenoxyd	$\text{Fe} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} \text{SO}_2$ OH
das basische Eisenchlorid	$\text{Fe} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ etc.

Manche Verbindungen, welche als basische Salze gelten, aber ihr Säureradical resp. Haloid und ihr Metall nicht in äquivalenten Verhältnissen enthalten, sind richtiger als Doppelverbindungen neutraler Salze mit Metalloxydhydraten aufzufassen. Dahin gehört das Seite 303 und 304 besprochene basische Chlorantimon:

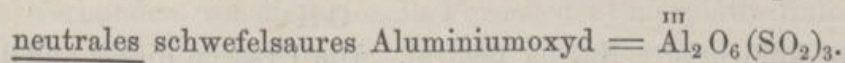
$\text{Sb} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix}$, welches als „Algarothpulver“ bald grössere, bald kleinere Sauerstoff- resp. Chlormengen mit Antimon verbunden enthält, und daher besser als Verbindung von Antimonchlorid: SbCl_3 mit Antimonoxyd: Sb_2O_3 anzusehen ist.

Eine dreisäurige Basis, z. B. Aluminiumoxydhydrat: $\text{Al} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$,

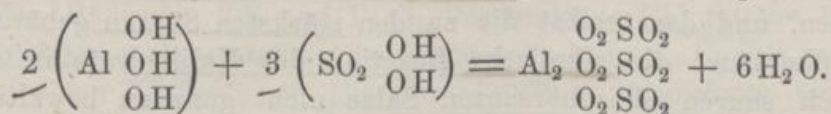
erfordert zur Hervorbringung neutraler Salze, von einbasischen Säuren drei Molecüle, wobei selbstverständlich immer drei Molecüle Wasser entstehen: $\text{AlO}_3\text{H}_3 + 3(\text{NO}_2\text{OH}) = \text{AlO}_3(\text{NO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, und in gleicher Weise von dreibasischen Säuren ein Molecül: $\text{AlO}_3\text{H}_3 + \text{POO}_3\text{H}_3 = \text{AlO}_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Wie aber entsteht aus einer dreisäurigen Base und einer zweibasischen Säure ein neutrales Salz?

Das neutrale schwefelsaure Aluminiumoxyd enthält auf zwei

Atome Aluminium drei Atome des zweiwerthigen Schwefelsäureradicals: SO_2 , durch sechs At. Sauerstoff mit einander copulirt:

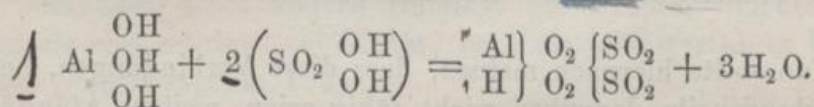


Zur Erzeugung dieses Salzes aus Aluminiumoxydhydrat und Schwefelsäurehydrat sind daher zwei Molecüle des ersteren und drei Molecüle des letzteren erforderlich, wie folgende Gleichung ausweist:

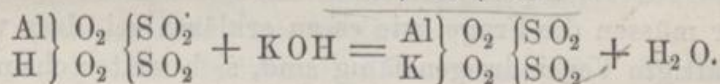


Neutrale Salze lassen sich aus einem Molecül dreisäuriger Basis und zwei Molecülen zweibasischer Säure auch hervorbringen, wenn zur völligen Neutralisirung der letzteren noch die Verbindung eines einwerthigen Metalls hinzugenommen wird.

Ein Molecül Aluminiumoxydhydrat und zwei Molecüle Schwefelsäure erzeugen bei ihrer Vereinigung ein saures Salz:



Kommt noch ein Molecül Kalihydrat: KOH hinzu, so resultirt unter neuer Wasserbildung das neutrale Salz mit zwei verschiedenen Metallen, der Alaun: $\begin{matrix} \text{Al} \text{ O}_2 \text{ SO}_2 \\ \text{K} \text{ O}_2 \text{ SO}_2 \end{matrix}$



In der Regel verhalten sich die neutralen Salze auch gegen Pflanzenfarben neutral, aber nicht immer fällt chemische Neutralisation von Säure und Base mit der durch Lackmustinctur angezeigten Neutralität zusammen. Es giebt neutrale Salze, welche stark alkalisch reagiren, und sogar saure Salze mit alkalischer Reaction, wie andererseits saure Salze, welche neutral reagiren. — Rother Lackmusfarbstoff wird stark gebläut durch neutrales kohlensaures Kali: $\text{CO} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix}$ und durch neutrales phosphorsaures

Kali: $\text{PO} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix}$; schwach, aber deutlich blau gefärbt auch durch ein-
OK

OK

fach saures phosphorsaures Kali: PO OK. Andererseits reagirt das
OH

saure kohlensaure Natron neutral. Die Ursache dieser auffallenden Wahrnehmung ist die, dass die stark basischen Eigenschaften des Kalihydrats nach Neutralisirung desselben mit Kohlensäure durch diese schwache Säure nicht ganz aufgehoben werden, und dass selbst die zu den stärksten Säuren gehörende Phosphorsäure die alkalische Reaction des Kalihydrats in dem einfach sauren phosphorsauren Salze nicht ganz zu bewältigen vermag.

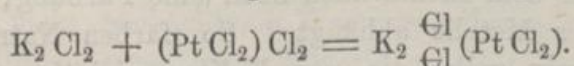
Doppelsalze. — Wir nennen „gesättigte Verbindungen“ solche, in welchen die chemischen Affinitäten der Bestandtheile vollkommen befriedigt sind. Eine solche gesättigte Metallverbindung ist das neutrale Salz Chlorkalium: KCl, ferner die Chlorverbindung des vierwerthigen Platins, das Vierfach-Chlorplatin: PtCl₄.

Man sollte hiernach meinen, dass diese Verbindungen, bezw. die Bestandtheile derselben nicht fähig seien, weitere Affinitäten zu äussern, und doch sehen wir beide sich unter einander zu einem sehr stabilen Doppelsalz vereinigen von der Zusammensetzung: $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$. Ausser diesem sind noch viele andere Doppelsalze ähnlicher Art bekannt.

Wir müssen die Frage, wie es zu erklären sei, dass vollkommen gesättigte Verbindungen fähig sind, sich weiter chemisch mit einander zu vereinigen, einfach dahin beantworten, dass wir uns in den meisten Fällen das noch nicht zu erklären vermögen. Man hat solche Verbindungen als „moleculare Verbindungen“ bezeichnet, d. h. als Verbindungen, welche durch chemische Vereinigung von Molecülen entstehen; durch dieses Wort ist aber absolut nichts erklärt, es sagt weiter nichts aus, als dass die Molecüle chemisch gesättigter Verbindungen fähig sind, durch Vereinigung mit einander neue Verbindungen zu erzeugen.

Bei den Haliddoppelsalzen ist regelmässig die Zahl der Haloidatome, welche in den beiden Gliedern mit dem Metall resp. mit den zusammengesetzten Metallradicalen verbunden sind, einander gleich. Die beiden Molecüle Chlorkalium des Chlorplatin-Kaliums enthalten zwei Atome Chlor, und eben so viele Chloratome

sind im Platinchlorid, welches wir als Verbindung des Radicals: Pt Cl_2 (Platinchlorür) mit Chlor anzusehen haben, mit diesem Radical verbunden, wie die rationelle Formel des Chlorplatin-Kaliums: $2 \text{K Cl} + (\text{Pt Cl}_2) \text{Cl}_2$ ausspricht. Der Zusammenhalt der beiden Glieder dieses Doppelsalzes wird, wie es scheint, dadurch bewirkt, dass zwei Chloratome und zwar je eins aus beiden Gruppen sich zu einem zweiwerthigen Chlor-Doppelatom vereinigen. Die mit den beiden Radicalen 2K und Pt Cl_2 verbundenen Chloratome bilden so, gleich dem Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen, die Copula, welche die beiden Radicale an einander fesselt. Bezeichnen wir ein solches hypothetisches Chlor-Doppelatom mit dem Symbol Cl , so gewinnt jene Formel des Chlorplatin-Kaliums folgenden Ausdruck:



Dass zwei einwerthige Chloratome die Functionen eines zweiwerthigen Elementes zu spielen vermögen, lehren zahlreiche Verbindungen eines andern Haloids, des Fluors, welches darin bald als einwerthiges, einfaches, bald als zweiwerthiges Doppelatom fungirt (vgl. S. 154).

• Doppelsalze gleicher Art, wie das Chlorplatin-Kalium, sind das Quecksilberjodid-Kalium: $2 \text{K J} \cdot \text{Hg J}_2 = \text{K}_2 \begin{matrix} \text{J} \\ \text{J} \end{matrix} \text{Hg}$, das Cyansilber-Natrium: Na Cy Ag u. a. m. — Auch die Zusammensetzung des Blutlaugensalzes und der anderen Eisencyanverbindungen lässt sich auf ähnliche Weise interpretiren.

Aehnlich den Haloidsalzen vermögen die Sauerstoffsalze sich zu Doppelsalzen zu vereinigen, so das schwefelsaure Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali: $\text{SO}_2 \text{O}_2 \text{Zn} + \text{SO}_2 \text{O}_2 \text{K}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$, in welcher Verbindung das Molecül: schwefelsaures Kali gegen ein Molecül Wasser, das sogenannte Constitutionswasser, ausgetauscht werden kann (vgl. S. 98).

Erkennung der Metalle durch den Spectral- apparat (Spectralanalyse).

Es ist bekannt und schon S. 365 erwähnt, dass eine an und für sich nicht leuchtende Flamme Licht verbreitet, wenn man in ihr einen festen Körper zum Glühen bringt. Werden in eine solche Flamme Metallverbindungen eingeführt, welche sich darin verflüchtigen, wozu sich besonders die Metallchloride eignen, so ertheilen diese Verbindungen, oder vielmehr deren Metalle, der Flamme ausser dem Lichte auch noch eine Färbung, welche von der Natur des Metalls abhängt. So färben Natronsalze die Flamme intensiv gelb, die von Kalium violett, von Lithium roth etc. — Gleichwohl sind diese Flammenfärbungen allein nicht geeignet, daraus sichere Schlüsse zu ziehen. So lässt sich durch blosses Betrachten einer Flamme nicht mit Sicherheit entscheiden, ob dieselbe durch Strontium oder durch Lithium roth gefärbt ist, auch nicht, ob das die Flamme gelb färbende Natrium Kalium beigemischt enthält, weil die intensiv gelbe Farbe der Natriumflamme die violette Färbung, welche Kalium hervorbringt, völlig verdeckt, selbst wenn die Menge der Kaliumsalze beträchtlich vorherrscht.

Anders gestalten sich die Wahrnehmungen, wenn man das Licht der gefärbten Flammen durch einen feinen Spalt auf ein Glasprisma fallen lässt, und die gebrochenen Strahlen durch ein vergrösserndes Fernrohr betrachtet. Man sieht da, wo gewöhnliches weisses Licht, auch das der leuchtenden Gasflamme, das ununterbrochene sogenannte Sonnenspectrum, die Regenbogenfarben, erzeugt, einzelne helle, farbige Linien, doch immer so, dass die gelben Linien nur im Gelb des Sonnenspectrums, die rothen oder blauen stets nur innerhalb des rothen oder blauen Theiles desselben auftreten, wie ein Blick auf die dem Lehrbuche angefügte farbige Spectraltafel erkennen lässt.

Diese Tafel zeigt ausser dem in der ersten Columne abgebildeten Sonnenspectrum noch die Spectra von 10 Metallen, welche ebenso hinsichtlich der Anzahl ihrer gefärbten Linien, wie bezüglich der Stellung der Linien von nahezu gleicher Farbe, abweichen. Natrium, Lithium, Thallium und Indium besitzen

höchstens je zwei Spectrallinien, Cäsium, Rubidium, Strontium, Calcium, Barium eine grosse Anzahl derselben. — Cäsium, Strontium und Indium zeigen blaue Linien, aber die Stellung derselben im Spectrum, durch ein und dieselbe Scala verglichen, ist verschieden. Wie die Tafel ausweist, liegt die blaue Linie des Strontiums am weitesten links, die beiden blauen Linien des Cäsiums weiter nach rechts und die des Indiums noch mehr rechts als diese.

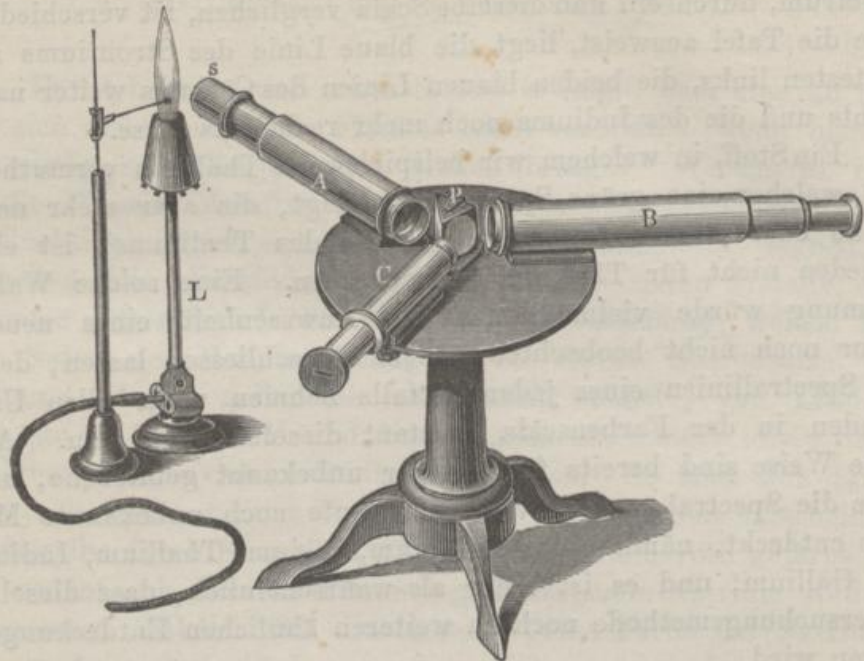
Ein Stoff, in welchem wir beispielsweise Thallium vermuthen, und welcher eine grüne Spectrallinie zeigt, die aber mehr nach rechts oder mehr links steht, als die des Thalliums, ist entschieden nicht für Thallium anzusprechen. Eine solche Wahrnehmung würde vielmehr auf die Anwesenheit eines neuen, zuvor noch nicht beobachteten Elements schliessen lassen, denn die Spectrallinien eines jeden Metalls nehmen unter allen Umständen in der Farbenscala constant dieselbe Stelle ein. Auf diese Weise sind bereits fünf, zuvor unbekannt gebliebene, und ohne die Spectralversuche vielleicht heute noch unbekannte Metalle entdeckt, nämlich das Rubidium, Cäsium, Thallium, Indium und Gallium, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass dieselbe Untersuchungsmethode noch zu weiteren ähnlichen Entdeckungen führen wird.

Während, wie zuvor bemerkt, in einer Flamme, worin Natriumverbindungen sich verflüchtigen, Kaliumverbindungen, selbst wenn die Menge derselben die der ersteren beträchtlich überwiegt, mit dem blossen Auge nicht zu erkennen sind, weil die intensiv gelbe Natriumflamme die violette Färbung, welche Kalium hervorbringt, erstickt, sind, nachdem das durch Kalium und Natrium gemeinschaftlich gefärbte Licht in angegebener Weise durch ein Glasprisma gebrochen ist, mit dem Fernrohr die Spectrallinien des Kaliums neben der des Natriums deutlich wahrzunehmen.

Der von Bunsen und Kirchhoff, denen die Chemie diese neue, feine Untersuchungsmethode verdankt, zu jenem Zwecke construirte Spectralapparat, Spectroskop, von einfacher Construction ist in Fig. 40 (a. f. S.) abgebildet. Auf einem eisernen Tische sind drei Messingrohre befestigt, und mitten zwischen diesen das Glasprisma. In dem vorderen Theile des Rohrs *A* befindet sich ein feiner, nach Belieben enger oder weiter zu stellender Spalt, durch welchen das Licht von der davor stehenden Flamme mit darin zum Glühen gebrachtem Object eintritt, und auf das Prisma ge-

worfen wird; die dadurch erzeugten Spectrallinien werden mittelst des vergrößernden Fernrohrs *B* betrachtet. Das dritte Rohr, *C*,

Fig. 40.



enthält die photographisch verkleinerte Abbildung einer Millimeter-scala, welche, durch eine davor gestellte Gasflamme erleuchtet, zugleich mit den Spectrallinien durch das Fernrohr *B* betrachtet wird, und die Stellung der einzelnen Spectrallinien genau zu bestimmen gestattet. Selbstverständlich muss beim Beobachten des Prismas von den auf dieses zuführenden Endstücken der drei Messingrohre das fremde Licht durch Bedecken mit einem Tuch oder mit einer Kapsel abgehalten werden.

Nach kurzer Uebung lernt man leicht, auch ohne Controlversuch, die An- oder Abwesenheit eines Metalls durch das Spectroskop bestimmen.

Metalle, welche so schwer flüchtig sind, dass sie in der Gasflamme nicht Gaszustand annehmen, wie Platin und Eisen werden spectroscopisch auf die Weise untersucht, dass man zwischen zwei daraus bereiteten Polspitzen starke elektrische Funken überspringen lässt und sie so verflüchtigt. Auf ähnliche Weise sind auch die Spectren von Gasen bestimmt. Wasserstoff erscheint, während elektrische Funken hindurchschlagen, hellroth

gefärbt, sein Spectrum besteht aus einer glänzend rothen, einer grünen und blauen Linie.

Die so gesammelten Erfahrungen haben es sogar ermöglicht, mittelst des Spectroskops die chemischen Bestandtheile der Sonne und anderer Fixsterne zu ermitteln. Die bezüglichen Untersuchungen haben u. a. ergeben, dass die Zusammensetzung der Atmosphäre bei den verschiedenen Fixsternen nicht dieselbe ist; auf allen Himmelskörpern sind spectroscopisch Elemente gefunden worden, welche zugleich auch Bestandtheile unserer Erde sind.

Was dem Spectroskop noch einen besonderen Werth, zumal für die chemische Analyse verleiht, ist seine grosse Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit. Minimale Mengen, deren Erkennung zuvor geradezu unmöglich erschien, werden mit Hülfe des Spectroskops mit grösster Sicherheit ermittelt. Es ist aus Versuchen berechnet worden, dass noch ein Hundert-Tausendstel eines Milligramms Chlorlithium und sogar ein drei Milliontel eines Milligramms Chlornatrium durch ihr Spectrum deutlich erkennbar sind.

Eintheilung der Metalle.

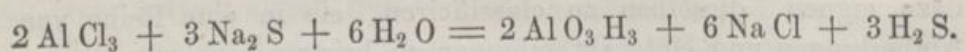
Es ist wiederholt versucht worden, bei den Metallen physikalische und chemische Eigenschaften aufzufinden, welche sich dazu eignen, dieselben zu classificiren, sie in eine Reihe von Abtheilungen und Unterabtheilungen zu bringen. So wünschenswerth es ist, durch eine solche Classification einen, das Studium dieser grossen Zahl von Elementen erleichternden Ueberblick zu gewinnen, so haben jene Versuche doch nur dahin geführt, dem Chemiker die Ueberzeugung zu verschaffen, dass natürliche Grenzlinien zwischen den verschiedenen Metallen sich nicht ziehen lassen, und dass, wenn wir diese classificiren wollen, sie nach Gutdünken künstlich abgegrenzt werden müssen. Als Grundlage einer solchen künstlichen Eintheilung können die Eigenschaften der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Metalle dienen.

Eine Classe der Metalle erzeugt mit Sauerstoff in Wasser leicht lösliche Oxyde, resp. Oxydhydrate, von stark alkalischer Reaction; diese Oxydhydrate heissen die Alkalien, und die betreffenden Metalle sind die Alkalimetalle genannt. Dazu gehören: das Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Cäsium, auch das zusammengesetzte, hypothetische Metall: Ammonium.

Eine zweite Classe der Metalle liefert mit Sauerstoff Oxyde, resp. Oxydhydrate von weit geringerer Löslichkeit als die der Alkalimetalle. Diese Oxyde besitzen auch schwächere alkalische Reaction als jene; sie fühlen sich erdig an, haben überhaupt das an sich, was man erdige Beschaffenheit nennt. Man hat diese Classe die Erdalkalimetalle genannt. Dahin gehören: das Calcium, Barium, Strontium, auch Magnesium. Letzteres Metall, dessen Oxyd nur sehr wenig löslich in Wasser ist, vermittelt den Uebergang zu der

dritten Classe, zu den Metallen der eigentlichen Erden, deren Oxyde auch erdige Beschaffenheit haben, dabei aber in Wasser ganz unlöslich sind. Repräsentanten dieser Erdmetalle sind das Aluminium und Chrom, welchen sich die selteneren Metalle: Beryllium, Zirconium, Yttrium, Cerium, Lanthan, Didym anreihen.

Die Schwefelverbindungen jener drei Classen sind in Wasser löslich, und können daher nicht durch Zusatz von Schwefelwasserstoff, noch von Schwefelammonium zu den wässrigen Salzlösungen jener Metalle unlöslich abgeschieden werden. Die Fällung, welche Schwefelammonium oder Schwefelnatrium in einigen dieser Salzlösungen erzeugt, besteht aus den in Wasser unlöslichen Metalloxyhydraten; Schwefelwasserstoff wird dabei frei:



Eine vierte Classe umfasst diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen zwar in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren löslich sind, welche deshalb aus sauren Salzlösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur aus neutralen Lösungen durch Schwefelammonium, als Schwefelmetalle gefällt werden. Diese sind: das Eisen, Mangan, Uran, Zink, Kobalt, Nickel.

Zur fünften Classe zählen wir die Metalle, deren Schwefelverbindungen wie in Wasser, so auch in verdünnten Säuren un-

löslich sind, und welche deshalb aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden: das Blei, Wismuth, Thallium, Cadmium, Indium, Zinn, Kupfer.

Man ist gewohnt, die Metalle dieser vierten und fünften Classe als „schwere Metalle“ zu bezeichnen, und endlich die schwersten Metalle, das Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium die edlen Metalle zu nennen. Auch die Schwefelverbindungen dieser letzten Metalle sind in verdünnten Säuren unlöslich.

In jener Reihenfolge sollen die Metalle obiger sechs Classen abgehandelt werden.

Alkalimetalle.

Noch zu Anfang dieses Jahrhunderts war man allgemein der Meinung, dass alle Metalle ein verhältnissmässig hohes specifisches Gewicht besäßen, beträchtlich schwerer seien, als Wasser (vergl. Seite 389). Durch die Entdeckung der Alkalimetalle von Davy erwies sich diese Vorstellung als irrig; Kalium und Natrium sind leichter als Wasser, und das noch später entdeckte Lithium ist fast nur halb so schwer wie Wasser.

Die Alkalimetalle sind durch sehr kräftige Affinitäten ausgezeichnet und deshalb geeignet, anderen Elementen Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. zu entziehen. Sie gehören zu den kräftigsten Reductionsmitteln. Wasser wird davon schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt. — Ihre Verbindungen mit Sauerstoff und mit Schwefel sind starke Basen, in Wasser sehr leicht löslich. Mit den Haloiden erzeugen sie, wie die anderen Metalle, neutrale, durchweg in Wasser lösliche Salze.

K a l i u m.

(Chemisches Zeichen: K. — Atomgewicht: 39.)

Die grosse chemische Verwandtschaft, welche die Alkalimetalle und insbesondere das Kalium zum Sauerstoff besitzen, machen es unmöglich, dass dieselben als solche in der Natur vorkommen. Das Kalium findet sich im Mineralreich an Sauerstoff gebunden, hauptsächlich als kieselsaures Salz, und bildet in dieser Verbindung einen Bestandtheil des Kalifeldspaths. Sodann kommt das Kalium in Verbindung mit Chlor vor. Die Abraumsalze, welche die obere Schicht der Steinsalzlager zu Stassfurt ausmachen, bestehen hauptsächlich aus Chlorkalium, welches gegenwärtig zur chemischen Gewinnung anderer Kalisalze bedeutende technische Verwendung findet.

Der Feldspath, welchen man als Doppelverbindung von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali betrachten kann, erfährt unter dem Einflusse des gefrierenden und des kohlenensäurehaltigen Wassers eine allmähliche, erst physikalische Zerkleinerung und dann chemische Zersetzung in ungelöst bleibende kieselsaure Thonerde (Thon), und in gelöstes kieselsaures Kali, welches nachher in die Niederungen gelangt und Aecker wie Waldboden fruchtbar macht.

Fast alle Landpflanzen bedürfen zu ihrer Nahrung und überhaupt zu ihrer Existenz der Kalisalze eben so nothwendig, wie der Mensch das Kochsalz nicht entbehren kann. Sie saugen dieselben mit den Wurzeln auf, und verarbeiten sie in ihren Organen zu Kaliverbindungen organischer Säuren. Werden die Pflanzen verbrannt, so findet sich alles Kalium derselben in der hinterbleibenden Asche, zumeist als kohlensaures Kaliumoxyd (Potasche). Diese Potasche war früher das fast ausschliessliche Material zur Darstellung der Kaliumverbindungen.

Das Kalium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von 0.86 specif. Gewicht, schmilzt schon bei 62°, lässt sich bei Rothglühhitze im Wasserstoffgase destilliren. Sein Gas hat grüne Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Metall weich und knetbar wie Wachs, leicht mit einem Messer zu durchschneiden, bei 0°

hart und spröde. In Folge der starken Verwandtschaft des Kaliums zu Sauerstoff zeigt sich dasselbe auf frischer Schnittfläche nur einen Moment silberglänzend, sofort nimmt die Fläche bläuliche Farbe an und bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Die silberweisse Farbe ist nur dann von Dauer, wenn man das Metall in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre zum Schmelzen bringt, dann evacuirt, hermetisch verschliesst, und die geschmolzene Substanz an der Innenwand der Röhre sich vertheilen lässt. — Nach langsamem Erkalten erhält man das Metall zuweilen krystallisirt.

Zur Darstellung des Kaliums bedient man sich nicht mehr des wenig ergiebigen Verfahrens, wodurch Davy zuerst das Metall gewann, nämlich der elektrolytischen Zersetzung des geschmolzenen Kalihydrats, sondern man reducirt dasselbe aus geeigneten Sauerstoffverbindungen, am besten aus kohlen saurem Kali, bei Weissgluth mit Kohle. — Der Chemiker ist nicht mehr wie früher genöthigt, sich selbst Kalium darzustellen, da die chemischen Fabriken dasselbe viel billiger liefern, als man es im Kleinen bereiten kann. Demungeachtet ist das Kalium immer noch ein kostbares Metall; der Preis von einem Kilo beträgt gegen 180 M.

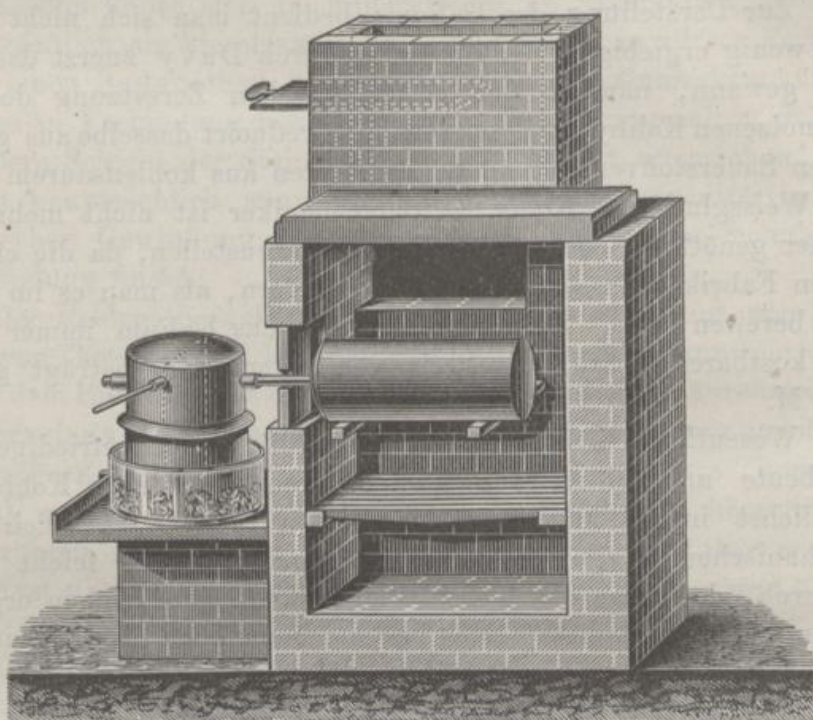
Wesentliche Bedingung für Erzielung einer befriedigenden Ausbeute an Kalium aus kohlen saurem Kali und Kohle ist möglichst innige Mischung der beiden Stoffe, was sich auf mechanischem Wege nicht wohl erreichen lässt, leicht aber dadurch, dass man das Kalisalz einer kohlenstoffreichen organischen Säure verkohlt. Am besten dient dazu der gereinigte Weinstein, saures weinsaures Kali. Man erhitzt das Salz in einem bedeckten hessischen Tiegel, zuletzt zum Glühen, bringt den kohligen Rückstand, das innige Gemenge von Kohle und kohlen saurem Kali, in eine eiserne Retorte, erhitzt in einem passenden Ofen zur Weissgluth, und condensirt das sich hierbei verflüchtigende Kalium in einer passenden Vorlage.

Als Retorte dient gewöhnlich eins der schmiedeeisernen Gefässe, in welchen das Quecksilber zur Versendung kommt. Dasselbe liegt, wie Fig. 41 zeigt, horizontal auf eisernen Stäben im Glühofen. In die vordere Seitenwand ist eine kurze, an beiden Enden offene eiserne Röhre luftdicht eingefügt, welche, anderseits aus der Ofenwand hervorragend, in den oberen Theil der Vorlage einmündet. Letztere ist einige Centimeter hoch mit Steinöl

gefüllt und auswendig mit Eis abgekühlt. Das Kalium, in der Vorlage condensirt, sammelt sich unter dem Steinöl an.

Diese Operation ist nicht ohne Gefahr, denn zugleich mit den Kaliumdämpfen entstehen noch andere, weniger flüchtige Producte, welche sich in der den Retortenhals bildenden eisernen Röhre absetzen und dieselbe leicht verstopfen, was eine Explosion zur Folge haben kann. Es ist deshalb Sorge zu tragen, dass das eiserne Rohr von jenen Substanzen möglichst frei bleibe. Das

Fig. 41.

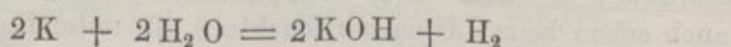


wird dadurch erreicht, dass durch eine in der Vorlage angebrachte Oeffnung, welche der Stelle, wo das eiserne Rohr in dieselbe einmündet, gerade gegenüberliegt, ein vorn zugespitzter und korkzieherförmig gewundener, dicker Eisendraht bis in das eiserne Rohr eingeführt und unter Drehen häufig darin vor- und rückwärts bewegt wird.

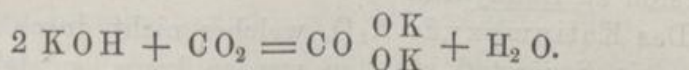
Das in der Vorlage unter dem Steinöl condensirte Kalium ist durch Rectificiren aus einer thönernen Retorte oder einer solchen von schwer schmelzbarem Glase, die zuvor auswendig mit Thon bekleidet war, zu reinigen. Man gewinnt es so in haselnuss- bis

walnussgrossen Kugeln, welche, unter Steinöl aufbewahrt, in gut schliessenden Gefässen sich lange conserviren. Sie sind meist von einer dünnen bräunlichen Kruste bedeckt.

Lässt man Kalium an der Luft liegen, so nimmt es daraus unter Selbsterhitzung Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure auf, und verwandelt sich in ein Gemenge von Kalihydrat und kohlen-saurem Kali, welches schliesslich ganz in zerfliessendes kohlen-saures Kali übergeht:



und



An der Luft erhitzt, verbrennt das Kalium mit violetter Flamme zu Kaliumsuperoxyd. — Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung und verbrennt, auf Wasser geworfen, scheinbar, mit violetter Flamme. In Wirklichkeit ist es der Wasserstoff, welchen das Kalium unter Bildung von Kaliumoxydhydrat aus dem Wasser frei macht, und welcher, in Folge der durch die Reaction erzeugten Hitze auf seine Verbrennungstemperatur gebracht, an der Luft entflammt. Die violette Farbe, welche dieser brennende Wasserstoff annimmt, rührt von beigemengten Kaliumdämpfen her.

Im Chlorgase verbrennt das Kalium zu Chlorkalium. — Zu Wasserstoff scheint es bei gewöhnlicher Temperatur keine Verwandtschaft zu haben, gewinnt dieselbe aber mit zunehmender Temperatur. Es absorhirt denselben schon bei 200°, rascher und in reichlicherer Menge zwischen 300 und 400°, und verwandelt sich damit in eine stark metallglänzende, spröde, krystallinische Substanz, welche an der Luft sich entzündet, bei höherer Temperatur in seine Bestandtheile zerfällt. Die Verbindung hat vielleicht die Zusammensetzung: KH.

Verbindungen des Kaliums.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Kalium in zwei Verhältnissen: zu Kaliumoxyd: K_2O , und Kaliumsuperoxyd: KO_2 .

In ersterer Verbindung wie, mit Ausnahme des Kaliumsuperoxyds, in allen anderen Verbindungen fungirt es als einwerthiges, in dem Kaliumsuperoxyd als vierwerthiges Element. — Beide sind für uns bis jetzt nur von theoretisch-chemischem Interesse.

Wird Kalium in trockener Luft oder im Sauerstoff erhitzt, so entsteht nicht Kaliumoxyd, sondern das Superoxyd als gelbes Pulver, welches in höherer Temperatur schmilzt, und dann krystallinisch erstarrt. Dieses Superoxyd zersetzt sich mit Wasser, auch schon beim Liegen an feuchter Luft, unter Entwicklung von Sauerstoff zu Kalihydrat.

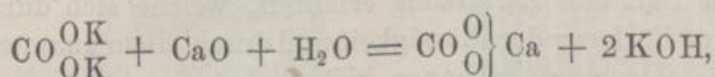
Das Kaliumoxyd: K_2O , welches nicht durch Erhitzen von Kalium in Sauerstoff erhalten werden kann, entsteht durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit eben so viel Kalium, als im Kalihydrat vorhanden ist: $KOH + K = K_2O + H$. Es ist eine weisse, bei Rothgluth schmelzende Masse, welche mit grosser Begierde aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, und sich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu Kalihydrat verbindet: $K_2O + H_2O = 2KOH$.

Kaliumoxydhydrat, Kalihydrat, Aetzkali: KOH . — Es ist eine feste, weisse, bei dunkler Rothgluth schmelzende, hernach krystallinisch erstarrende Substanz von stark alkalischer Reaction und ätzender Wirkung, an der Luft unter Aufnahme von Wasser zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser, wie auch in Alkohol.

Man gewinnt das Kalihydrat, zunächst in wässriger Lösung, rein durch Eintragen von Kalium in Wasser, und hernach in festem Zustande durch rasches Eindampfen der Lösung in einer Silberschale (Silber wird von Kalihydrat in der Hitze weniger als Platin angegriffen).

Das gewöhnliche Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen Kalihydrats besteht darin, dass man kohlsaures Kali in der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge Wasser löst und in diese, in einem eisernen Gefässe zum Sieden erhitzte Lösung nach und nach mit Wasser zu einem Brei angerührten gelöschten Kalk einträgt. Der Kalk verbindet sich mit der Kohlensäure zu kohlsaurem Kalk, welcher in Wasser unlöslich ist, freies Kalihydrat bleibt in Lösung. Eine concentrirtere Lösung des kohlsauren Kalis anzuwenden, ist unthunlich, weil einer solchen der Kalk die Kohlen-

säure nur unvollständig entzieht. Starke Kalilauge zersetzt im Gegentheil den kohlensauren Kalk im Kochen unter Bildung von Aetzkalk und von kohlensaurem Kali. Es ist zweckmässig, die Gewichtsmenge Aetzkalk, welche hernach in Kalkhydrat (gelöschten Kalk) verwandelt wird, und welche nöthig ist, um der angewandten Menge kohlensauren Kalis die Kohlensäure zu entziehen, aus der Gleichung:



annähernd zu berechnen und zuvor abzuwägen. Man trägt die Kalkmilch unter fortwährendem Sieden so lange ein, bis eine Probe der heissen, kohlensauren Kalk suspendirt enthaltenden Flüssigkeit, filtrirt, beim Eintröpfeln in Salzsäure, keine Kohlensäurebläschen erzeugt, Beweis, dass die Lösung kein kohlensaures Kali mehr enthält. — Man hört dann auf zu kochen, bedeckt das Gefäss mit einem eisernen Deckel und lässt erkalten. Der gebildete kohlensaure Kalk setzt sich zu Boden und gestattet, die darüber stehende alkalische Lauge, die sogenannte Kalilauge, mittelst eines Hebers klar abzuziehen. Durch rasches Einkochen in einer blanken eisernen oder silbernen Schaale gewinnt man daraus das Kalihydrat fest und krystallisirt.

Das Kalihydrat geht, wie es scheint, in verschiedenen Verhältnissen krystallisirende Verbindungen mit Wasser ein, und gewöhnlich enthält das käufliche feste Aetzkali mehr oder weniger, nicht selten bis zu 20 Proc. Wasser, von welchem es durch Erhitzen in einer Silberschaale, bis die Masse im ruhigen Fluss ist, befreit werden kann. — Eine gesättigte wässrige Kalilauge setzt in der Kälte Krystalle ab, welche aus einer chemischen Verbindung von 1 Mol. Kalihydrat mit 2 Mol. Wasser, $\text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$, bestehen.

Das auf angegebene Weise dargestellte Kalihydrat ist niemals rein, es enthält theils die dem kohlensauren Kali, wenn dieses nicht chemisch rein war, beigemengt gewesenen Salze, wie Chlorkalium, schwefelsaures Kali etc., theils von dem käuflichen Aetzkalk herrührende fremde Stoffe, theils auch während des Eindampfens der Kalilauge aus der Luft aufgenommene Kohlensäure als kohlensaures Kali. — Um reines Kalihydrat zu gewinnen, wird jenes Product zerkleinert und in einem verschliessbaren Gefässe in der

Kälte mit Alkohol übergossen. Dieser nimmt daraus nur das Kalihydrat auf und lässt die beigemengten Salze, auch das kohlen-saure Kali, ungelöst zurück. Man hebt die alkoholische Lösung klar ab, verdünnt mit vielem Wasser und vertreibt durch Erhitzen erst den Alkohol und hernach das Wasser. Wollte man die alkoholi-sche Lösung für sich ohne Zusatz von Wasser erhitzen, so würde der Alkohol durch das Kali, zumal unter dem Einfluss des Sauer-stoffs der Luft eine Zersetzung erfahren, welche sich durch gelbe bis braune Färbung der Flüssigkeit und durch einen unangenehmen, süßlichen Geruch zu erkennen giebt.

Kleinere Mengen chemisch reinen Kalihydrats kann man sich durch Kochen der wässrigen Lösung von chemisch reinem kohlen-saurem Kali mit reinem, aus Kalkspath oder Marmor bereiteten Aetzkalk, resp. Kalkhydrat, in der angegebenen Weise bereiten.

Da das Kalihydrat (wie auch die Kalilauge) leicht Kieselsäure und Thonerde auflöst, so darf die Bereitung desselben zumal das Eindampfen der Lösung, nicht in Glas- oder Porcellan-gefässen geschehen. Beide würden davon stark angegriffen werden.

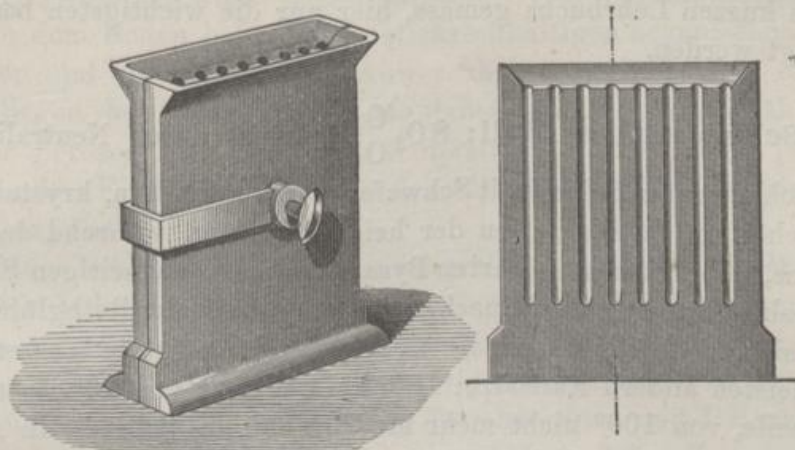
Wird Kalilauge in einer Silber- oder Eisenschaale durch Ein-kochen so weit concentrirt, dass ein Tropfen der heissen Flüssig-keit, auf ein kaltes Metallblech gebracht, vollkommen erhärtet, und wird dann nach Entfernung des Feuers das Ganze bis zum Fest-werden mit einem eisernen Spatel beständig durchgerührt, so re-sultirt ein grobkörniges Pulver, ein wasserhaltiges Aetzkali, welches in dieser Form und von dieser Beschaffenheit als *Kali causticum siccum* bezeichnet wird. — Das geschmolzene Kalihydrat, welches man durch so lange fortgesetztes, starkes Erhitzen gewinnt, bis kein Wasser daraus fortgeht, und die Masse ruhig schmilzt, heisst *Kali causticum fusum*. Dasselbe kommt theils in derben, auf dem Bruch krystallinischen Stücken in den Handel, theils in Stangen von der Stärke eines Federkiels. Man erhält es in letzte-rer Gestalt durch Eingiessen des geschmolzenen Kalihydrats in eine eiserne, aus leicht zu trennenden Hälften bestehende Form (sogenannte Höllensteinform, Fig. 42).

Diese Stangen, von den Aerzten zum Aetzen benutzt, führen den Namen: *Lapis causticus*.

Sowohl das wasserfreie Kalihydrat, wie das wasserhaltige *Kali causticum siccum* zerfließen beim Stehen an der Luft durch

Aufnahme von Wasser (auch von Kohlensäure) zu einer klaren, farblosen, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche mit Säuren

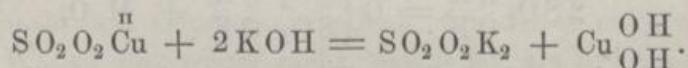
Fig. 42.



durch Ausgabe der aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure braust.

Die wässrige Kalilauge verursacht zwischen den Fingern ein fettiges, schlüpfriges Gefühl, und hat einen scharfen, laugenartigen Geschmack. Sie greift die Epidermis stark an und dient daher als kräftiges Aetzmittel.

Der Chemiker macht von der Kalilauge, wie von dem festen Aetzkali, vielfältigen Gebrauch. Da sie durch ihre starken Affinitäten zu den Säuren alle anderen Basen übertrifft, so ist sie das geeignetste Mittel, diese aus ihren Salzlösungen auszuschcheiden. Wird z. B. ein Kupferoxydsalz mit wässriger Kalilauge versetzt, so entsteht ein Kalisalz und Kupferoxydhydrat fällt nieder:

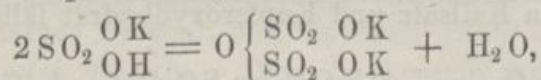


Auch in der chemischen Technik findet das Aetzkali mehrfache Verwendung, wenschon nicht mehr in dem Maasse wie früher, da das billigere Aetznatron das Kali mehr und mehr verdrängt hat. So dient zur Seifenbereitung nicht mehr Kalilauge, sondern fast ausschliesslich die Natronlauge. Nur da, wo letztere die kräftiger wirkende Kalilauge nicht zu ersetzen vermag, findet diese noch Verwendung, z. B. zur Umwandlung der Holzsubstanz (Cellulose) in Oxalsäure (s. d. S. 353).

Die Kali- und Kaliumsalze sind leicht durch directe Vereinigung der Base mit den betreffenden Säuren herzustellen. Von der grossen Menge dieser Verbindungen können, der Bestimmung dieses kurzen Lehrbuchs gemäss, hier nur die wichtigsten berücksichtigt werden.

Schwefelsaures Kali: $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$, leicht durch Neutralisiren des kohlensauren Salzes mit Schwefelsäure zu erhalten, krystallisirt bei gehöriger Concentration der heissen Lösung, während des Erhaltens, ohne Wasser in harten Pyramiden oder vierseitigen Säulen von salzig bitterem Geschmack, schmilzt bei starker Rothglühhitze, ohne sich zu verändern. Es ist nicht so leicht löslich in Wasser, wie die meisten andern Kalisalze; 100 Thle. Wasser von 12° lösen nur 10 Theile, von 100° nicht mehr als 26 Thle. des Salzes. In Alkohol ist es ganz unlöslich.

Das saure schwefelsaure Kali: $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ wird durch Uebergiessen und Erhitzen einer abgewogenen Menge des neutralen Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure, wie auch als Nebenproduct bei der Bereitung der gewöhnlichen Salpetersäure (vgl. S. 220) gewonnen. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus der heissen, concentrirten Lösung in rhombischen Pyramiden, reagirt und schmeckt stark sauer, schmilzt bei gegen 200° , dient in der chemischen Analyse zum Aufschliessen mancher Mineralien, welche von anderen Säuren nicht oder wenig angegriffen werden. — Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verwandelt es sich, wie S. 193 vom Natronsalz besprochen ist, in Wasser und dischwefelsaures Kali:



welches sich in noch höherer Temperatur in neutrales schwefelsaures Kali und Schwefelsäureanhydrid spaltet.

Salpetersaures Kali (Salpeter, Kalisalpeter): NO_2OK . — Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in langen gefurchten, rhombischen Prismen von salzig kühlendem Geschmack. — Man kann es leicht gewinnen durch Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlensaurem Kali und Eindampfen. Es kommt auch in der Natur vor. In südlichen Ländern (Aegypten, Persien, Indien) bedeckt

sich nach der Regenzeit die Oberfläche des Bodens mit weissen Efflorescenzen, welche hauptsächlich aus Salpeter bestehen, und woraus letzterer durch Auslaugen der oberen Bodenschicht mit Wasser gewonnen wird. Dieser Salpeter verdankt seine Entstehung den in dem Boden befindlichen stickstoffhaltigen organischen Substanzen und der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalisalzen; erstere unterliegen der Fäulniss, und das dabei erzeugte Ammoniak wird in der porösen Erde von dem Sauerstoff der Luft unter prädisponirendem Einfluss des anwesenden Alkalis allmählich zu Salpetersäure oxydirt.

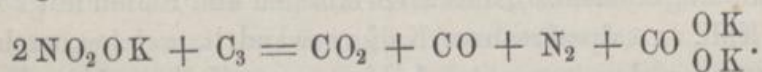
Man hat diesen Process nachgeahmt, und grosse Mengen Salpeter dadurch erzeugt, dass man durch Ueberdachung vor dem Regen geschützte Erdhaufen nach Beimischung von kohlen-saurem Kali und Kalk und von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, insbesondere Harn, unter öfterem Durchstechen und Umarbeiten, auch unter oft erneuertem Begiessen mit Harn, lange Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Wenn nach Verlauf von einem oder mehreren Jahren der Oxydationsprocess beendet und aller Stickstoff in Salpetersäure, resp. salpetersaure Salze verwandelt ist, werden die Erdhaufen (Salpeterplantagen) mit Wasser ausgelaugt, und die in Lösung gehenden salpetersauren Salze (insbesondere die Kalk- und Magnesiasalze), durch Vermischen und Fällen mit kohlen-saurem Kali, in salpetersaures Kali verwandelt, welches nach dem Abfiltriren von dem erzeugten kohlen-sauren Kalk und der kohlen-sauren Magnesia, und nach dem Abdampfen, auskrystallisirt.

Die grösste Menge Kalisalpeter wird gegenwärtig aus dem in Chili in grossen Mengen vorkommenden salpetersauren Natron (Chilisalpeter) gewonnen, durch Behandeln mit Chlorkalium. Beide Salze setzen sich beim Eindampfen der gemischten Lösung um in Kochsalz und salpetersaures Kali, von denen ersteres, da es in heissem Wasser nur wenig mehr löslich ist, als in kaltem, während des Einkochens sich krystallinisch abscheidet. Aus der davon getrennten heissen Mutterlauge schießt beim Erkalten das in kaltem Wasser viel weniger, als in heissem, lösliche salpetersaure Kali an.

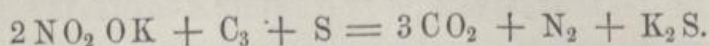
Der auf die eine oder andere Weise bereitete rohe Salpeter enthält noch verschiedene andere Salze, der in den Salpeterplantagen erzeugte, insbesondere Chlornatrium beigemischt, von denen er durch wiederholtes Krystallisiren zu befreien ist. Diese Opera-

tion, das Raffiniren des Salpeters genannt, wird durch seine Eigenschaft sehr unterstützt, von heissem Wasser in sehr viel beträchtlicherer Menge aufgelöst zu werden, als von kaltem. Denn 100 Thle. Wasser, welche bei 0° gegen 13 Thle. und bei 18° 29 Thle. Kalisalpeter lösen, nehmen davon bei 97° 236 Thle. auf. Eine siedend heiss gesättigte Lösung von Salpeter, deren Siedetemperatur bei 116° liegt, soll auf 100 Thle. Wasser sogar 335 Thle. enthalten.

Der Salpeter findet mehrfache Verwendung, in der Medicin, zur Darstellung der Salpetersäure und weiterhin auch der Schwefelsäure, hauptsächlich aber zur Bereitung von Schiesspulver, in welchem er als oxydirende Substanz fungirt. Die bekannten explosiven Wirkungen des Schiesspulvers beruhen auf der Erzeugung eines grossen heissen Gasvolums aus einem kleinen Volum fester Substanz. — Streut man gepulverten Salpeter auf glühende Kohle, so verbrennt dieselbe mit lebhaftem Lichtglanz zu Kohlensäure und Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Kali und Stickgas. Der nämliche Process vollzieht sich durch Entzünden einer innigen Mischung von fein gepulvertem Salpeter und Kohle in den richtigen Verhältnissen, und verläuft nach der Gleichung:



Das Schiesspulver enthält bekanntlich ausser Salpeter und Kohle noch Schwefel. Damit wird bezweckt, noch die Kohlensäure als Gas zu gewinnen, welche nach Abbrennen jener ersten Mischung als kohlensaures Kali zurückbleibt, und so die Menge des zu erzielenden Gasgemisches zu vermehren. Statt des kohlensauren Kalis bleibt dann Schwefelkalium zurück. Es genügt, jener Mischung ein Atom Schwefel beizufügen, um als Endproducte der Zersetzung 3 Mol. Kohlensäure, 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Schwefelkalium zu erhalten:



Das nach diesem Mischungsverhältniss bereitete Schiesspulver hat folgende procentische Zusammensetzung:

Salpetersaures Kali	74·8
Kohle	13·3
Schwefel	11·9
	100·0,

welche der des besten Schiesspulvers sehr nahe kommt.

Enthält der Pulversatz etwas mehr Kohle, als jenes Verhältniss vorschreibt, so entsteht beim Abbrennen desselben weniger Kohlensäure, aber statt dessen das doppelte Volum Kohlenoxyd.

Es ist wiederholt in Gemäuern altes, aus dem 16. Jahrhundert stammendes Schiesspulver aufgefunden worden. Die chemische Analyse hat ergeben, dass dasselbe fast genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie das heute nach wissenschaftlichen chemischen Principien bereitete Schiesspulver. Man hat also vor 300 Jahren durch Probiren und vielleicht erst durch Tausende von Versuchen das erreicht, was uns heute eine einfache chemische Berechnung in wenigen Minuten lehrt.

Zur Bereitung eines brauchbaren, dem Zweck entsprechenden Schiesspulvers genügt es nicht, die drei Gemengtheile innig zu mischen, das Pulver muss nachher noch gekörnt werden, was durch besondere mechanische Vorrichtungen geschieht. Die Grösse des Kornes richtet sich nach dem Gebrauch, welcher vom Schiesspulver gemacht wird; sie variirt von der Grösse eines Hirsekornes (Jagdpulver) bis zu der einer Haselnuss (Geschützpulver).

Durch Verminderung des Salpeters und Vermehrung der Kohle in dem Pulversatz wird die Verbrennung verlangsamt, ebenso auch durch Vergrösserung des Schwefelgehalts. Da die durch Verbrennung des Pulvers erzeugten Gase die Verbrennung brennbarer Körper nicht unterhalten, im Gegentheil die Eigenschaft haben, das Feuer in Brand begriffener Stoffe zu verlöschen, so benutzt man mit Erfolg zu diesem Zwecke besonders hergestellte Pulversätze, um durch Entzündung derselben, in geschlossenen Räumen entstandene Brände zu ersticken. Die dazu dienenden Bucher'schen Feuerlöschdosen enthalten ein Gemisch von 60 bis 66 Proc. Salpeter, 30 bis 36 Proc. Schwefel und höchstens 4 Proc. Kohle. Neben Stickgas und Kohlensäure ist hier schweflige Säure das Hauptverbrennungsproduct, von der wir wissen, dass entflammte Stoffe darin nicht fortzubrennen vermögen.

Salpetrigsaures Kali: NOOK. — Wird salpetersaures

Kali bei mässiger Glühhitze zum Schmelzen erhitzt, so erfolgt Zersetzung in Sauerstoff, welcher entweicht, und zurückbleibendes salpetrigsaures Kali. Demselben ist entweder noch etwas unveränderter Salpeter oder, nach zu starkem Erhitzen, etwas Aetzkali beigemischt. Glatter verläuft der Process nach Zusatz von Blei, welches in Bleioxyd verwandelt wird. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, zerfliesslich, entwickelt beim Uebergiessen mit mässig verdünnter Schwefelsäure rothe salpetrige Säure in reichlicher Menge.

Kohlensaures Kali, neutrales Salz: $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$. — Es ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz von stark alkalischer Reaction, welches nach Eindampfen der wässrigen Lösung als festes, weisses, bei hoher Temperatur unverändert schmelzendes Pulver hinterbleibt. Aus sehr concentrirter, warmer wässriger Lösung erhält man ein Salz mit gegen 16 Procent Krystallwasser von der Zusammensetzung: $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Das kohlen saure Kali ist ein Gemengtheil der nach Verbrennen unserer Hölzer und überhaupt der Landpflanzen bleibenden Asche, welche davon jedoch kaum mehr als 20 Procent enthält. Die Hauptmenge der Asche besteht aus Kali- und Kalk- auch Magnesiasalzen der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, nebst Chlormetallen. — Man laugt die Asche mit Wasser aus, und dampft die filtrirte Salzlösung zur Trockne ein. Die so erhaltene Salzmasse, rohe Potasche genannt, enthält ausser kohlen saurem Kali noch eine reichliche Menge der anderen löslichen Salze, so dass der Procentgehalt an kohlen saurem Kali höchstens 60 Procent beträgt. — Durch mehrtägige Behandlung dieser rohen Potasche mit dem gleichen Gewicht Wasser unter öfterem Umrühren, geht das leicht lösliche kohlen saure Kali mit Hinterlassung der weniger löslichen, beigemischten Salze in Lösung, welche, klar abgegossen und zur Trockne eingedampft, die gereinigte Potasche hinterlässt.

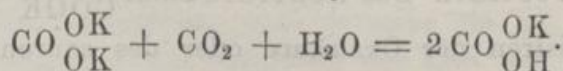
Letztere ist indess immer noch weit entfernt, reines kohlen saures Kali zu sein. Chemisch reines kohlen saures Kali gewinnt man durch Verbrennen der reinen Kalisalze organischer Säuren in einem Platingefässe. Gefässe von Porcellan oder von Glas sind nicht anwendbar, weil das heisse kohlen saure Kali

denselben Kieselsäure entziehen und damit verunreinigt werden würde. — Da das saure weinsaure Kali in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht chemisch rein darzustellen, zudem leicht zu beschaffen ist, so dient dieses in der Regel zur Bereitung von reinem kohlen-saurem Kali, welches nach Auslaugen der geglühten Masse und Eindampfen der Lösung in einer Platinschaale als schneeweisse Salzmasse zurückbleibt.

Seit Entdeckung der Kaliumsalzlager in Stassfurth wird kohlen-saures Kali fabrikmässig ebenso aus Chlorkalium dargestellt, wie die Soda (s. d. S. 435) aus Kochsalz.

Das kohlen-saure Kali findet mannigfache Verwendung, nicht bloss zur Darstellung der Kalilauge und der meisten Kalisalze, sondern auch zu manchen technischen Zwecken, insbesondere zur Herstellung des Glases (Kaliglas) und der Kaliseife.

Saures kohlen-saures Kali: $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ wird durch Einleiten von Kohlensäure in eine concentrirte wässrige Lösung von neutralem Salz erhalten, es setzt sich dabei krystallinisch ab:

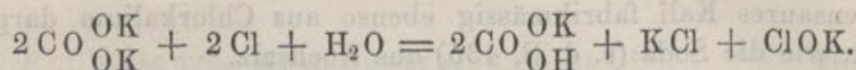


Dasselbe bedarf gegen 4 Theile. Wasser zur Lösung, reagirt neutral, zersetzt sich in wässriger Lösung bei gegen 80° in neutrales Salz, Kohlensäure und Wasser.

Chlorsaures Kali: ClO_2OK . — Dieses Salz, welches durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalilauge (S. 126) oder billiger in ein Gemisch von Kalkhydrat und Chlorkalium dargestellt wird, krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen oder grösseren Tafeln, schmilzt bei 334° und beginnt bei 352° unter Entwicklung von Sauerstoff sich zu zersetzen. Es bedarf 16 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 2 Theile desselben von 100° zur Lösung. — Es ist in Folge der Leichtigkeit, womit es Sauerstoff ausgiebt, ein vorzügliches Oxydationsmittel, liefert durch Erwärmen mit Salzsäure reichliche Mengen von Chlor (s. S. 127).

Ueberchlorsaures Kali: ClO_3OK ist bereits S. 128 besprochen, gehört zu den in Wasser schwer löslichsten Kalisalzen, und lässt sich daher durch Umkrystallisiren leicht rein gewinnen. Es ist in Alkohol unlöslich.

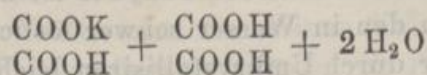
7. 7. 33
Unterchlorigsäures Kali: ClOK. — Dieses nur in wässriger Lösung bekannte und durch seine stark bleichenden Eigenschaften ausgezeichnete Salz wird durch so lange fortgesetztes Einleiten von Chlor in kalte verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali erhalten, bis dieselbe durch Entwicklung von Kohlensäure in starkes Schäumen geräth. Zuerst entsteht aus 2 Mol. kohlensaurem Kali 2 At. Chlor und 1 Mol. Wasser: Chlorkalium, unterchlorigsäures, Kali und saures kohlensaures Kali:



Es entweicht daher nicht gleich Kohlensäure, sondern erst dann, wenn das Chlor bei fortgesetztem Einleiten das saure kohlensaure Kali zu zersetzen beginnt.

Die Lösung des unterchlorigsäuren Kalis führt den Namen: „Javelle'sche Lauge.“ — Stärkere Säuren machen daraus reichliche Mengen von Chlor frei.

Oxalsaures Kali. Das neutrale Salz: $\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \text{COOK} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ wird durch Neutralisiren der Oxalsäure oder des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali gewonnen, und ist aus wässriger Lösung leicht krystallisirt zu erhalten. — Das saure Salz: $\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ kommt im Pflanzenreiche vor, insbesondere in den Blättern des Sauerklees, Sauerampfers u. a. m. Es kann daraus durch Auspressen und Eindampfen des sauren Saftes in grossen Krystallen erhalten werden. Es hat stark saure Reaction, besitzt die Eigenschaft, mit Eisenoxyd sich zu einem löslichen Doppelsalz zu verbinden, und wird daher benutzt, Dinten- oder Rostflecke aus Papier oder Leinwand zu entfernen. Die betreffenden Stellen müssen nach Beseitigung der Flecken sorgfältig erst mit Wasser, und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen werden, um zu verhindern, dass die Oxalsäure des sauren Salzes die Stoffe corrodire. — Ausser dem sauren Salze existirt noch ein schön krystallisirendes, sog. vierfach-saures oxalsaures Kali, welches als Doppelverbindung von 1 Mol. des sauren Salzes und 1 Mol. Oxalsäurehydrat:



zu betrachten ist.

Kieselsaures Kali (Kaliwasserglas). — Kieselsäure und Kalihydrat oder kohlen-saures Kali schmelzen in mannigfachen Verhältnissen zusammen und liefern, wenn die Menge der verwendeten Kieselsäure nicht zu gross war, ein Glas, welches sich von dem gewöhnlichen Glase dadurch unterscheidet, dass es von Wasser gelöst wird, daher der Name Wasserglas. Man bereitet dasselbe durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile gereinigter Potasche und Sand, bis sich die Masse in ruhigem Fluss befindet, oder durch Auflösen von Kieselguhr in Kalilauge. Durch letztere Operation gewinnt man das Wasserglas gleich in Lösung. Dieselbe trocknet beim Verdunsten zu einer amorphen, anfangs glänzenden, hernach matt werdenden Masse ein. Auch das geschmolzene, durchsichtige, glänzende Wasserglas wird an der Luft in Folge der Bildung von kohlen-saurem Kali und Ausscheidung von Kieselsäurehydrat oberflächlich matt.

Die wässrige Lösung des Kaliwasserglases findet mehrfache Verwendung, z. B. zum Bestreichen leicht feuerfangender Gegenstände, welche mit dem dünnen Ueberzug von Wasserglas ihre Entzündlichkeit verlieren, weil derselbe sie wie ein Firniss vor der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft schützt. Damit bestrichene Balletkleider, Theatercoullissen und andere Gegenstände, welche auf der Bühne der Gefahr des Verbrennens ausgesetzt sind, können, wenn sie mit einem brennenden Körper in Berührung kommen, zwar verkohlen, aber nicht entflammen.

Das Kaliwasserglas ist in sehr verdünnter wässriger Lösung ein vortreffliches Düngemittel für viele Pflanzen, insbesondere für solche, welche neben den Kalisalzen auch der Kieselsäure zur Ernährung bedürfen. Grasflächen, von Zeit zu Zeit mit verdünnter Kali-Wasserglaslösung begossen, zeichnen sich vor anderen bald durch üppiges Wachstum aus.

Dass das kieselsaure Kali ein Bestandtheil verschiedener Mineralien, insbesondere des Feldspaths ist, wurde schon früher erwähnt.

Chlorkalium: KCl , krystallisirt gleich dem Chlornatrium im regulären System, meist in Würfeln, ohne Krystallwasser, aber mit mechanisch beigemischtem sog. Decrepitationswasser. Es hat salzigen Geschmack, ist ziemlich leicht löslich in Wasser; 100 Thle. desselben von gewöhnlicher Temperatur lösen ungefähr 33 Thle. Chlorkalium; heisses Wasser nimmt nur wenig mehr davon auf.

Beim Erhitzen bis zum Glühen schmilzt es, und verflüchtigt sich in nicht unerheblicher Menge. Das Chlorkalium, ein Gemengtheil der im Seewasser enthaltenen Salze, wie auch der Aschen unserer Landpflanzen, findet sich in reichlicher Menge im Mineralreich. Es bildet den Hauptbestandtheil der bei Stassfurt die Steinsalzlager bedeckenden sog. Abraumsalze, und tritt ebendasselbst auch als selbständiges Mineral (Sylvin) auf.

Bromkalium: KBr , aus kohlen-saurem Kali und Bromwasserstoffsäure, oder durch Auflösen von Brom in Kalilauge bis zur Sättigung, Eindampfen der Lösung und Glühen der erzeugten, bromsaures Kali enthaltenden Salzmasse mit Kohle erhalten, ist in jeder Beziehung dem Chlorkalium ähnlich. Es wird in neuerer Zeit als Arzneimittel benutzt, und gegen Schlaflosigkeit in verdünnter Lösung innerlich genommen.

Jodkalium: KJ . Ist im Aeusseren dem Chlorkalium sehr ähnlich, und krystallisirt, wie dieses ohne Wasser, in grossen farblosen Würfeln, ist aber viel leichter löslich in Wasser, und bleibt deshalb in den Mutterlaugen zurück, aus denen das Chlorkalium zum grössten Theile auskrystallisirt war. 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen über 140 Thle. Jodkalium, bei Siedhitze der Lösung (120°) mehr als 200 Thle. davon.

Der ziemlich hohe Preis des Jods hat zahlreiche Versuche veranlasst zur Auffindung praktischer Methoden für ergiebige und schnell auszuführende Darstellung jenes sowohl in der Medicin wie in der Photographie viel gebrauchten Salzes. Kalilauge oder kohlen-saures Kali mit Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren, und nach diesem einfachsten Verfahren das Jodkalium eben so zu gewinnen, wie das Chlorkalium sich mit Leichtigkeit aus Salzsäure und kohlen-saurem Kali herstellen lässt, ist darum nicht zweckentsprechend, weil die Jodwasserstoffsäure viel schwieriger und weit-aus nicht so leicht sich in grosser Menge beschaffen lässt, wie die Chlorwasserstoffsäure.

Es sind hauptsächlich zwei Methoden, welche zur Darstellung reinen Jodkaliums Verwendung finden. Die eine besteht darin, dass man Jod in erwärmte Kalilauge so lange einträgt, bis die Lösung anfängt, sich von nicht mehr gebundenem Jod dauernd gelblich zu färben. Die Lösung, welche nun Jodkalium und jodsaures Kali enthält (vergl. S. 146), wird zur Trockne ver-

dampft und geglüht, um das jodsaure Kali in Jodkalium und Sauerstoff zu verwandeln. Wie die Erfahrung gelehrt hat, bedarf es zur völligen Zersetzung des jodsauren Kalis viel höherer Temperatur und anhaltenderen Erhitzens, als zur Umwandlung des chlorsauren Kalis in Chlorkalium, zudem erleidet man hierbei durch Verflüchtigung des Jodkaliums Verlust. Es ist deshalb geboten und auch von der Pharmakopoe vorgeschrieben, dem Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kali vor dem Glühen (am besten schon der Salzlösung beim Eindampfen) etwa ein Zehntel vom Gewicht des überhaupt verwendeten Jods an fein gepulverter Holzkohle zuzufügen, welche dann beim Glühen dem jodsauren Kali unter Bildung von Kohlensäure allen Sauerstoff entzieht. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die klar filtrirte Lösung zur Krystallisation gebracht.

Die andere Methode zur Darstellung des Jodkaliums ist folgende: Man digerirt 1 Thl. mit Wasser übergossener Eisenfeile mit 3 Thln. Jod, die sich unter erheblicher Wärmeentwicklung zu leicht löslichem Eisenjodür: FeJ_2 , verbinden, trägt, wenn alles Jod consumirt ist, in die filtrirte, grünliche Lösung noch 1 Thl. gepulvertes Jod ein, wodurch Eisenjodür-Jodid: $\text{FeJ}_2 \cdot 2\text{FeJ}_3$, entsteht, und fällt die Flüssigkeit genau mit kohlen-saurem Kali aus. Dabei scheidet sich leicht zu Boden sinkendes und leicht auszuwaschendes Eisenoxydul-Oxydhydrat ab; die durch Abgiessen und hernach durch Filtriren getrennte wasserhelle Flüssigkeit enthält Jodkalium, welches man auskrystallisiren lässt. — Aus 4 Thln. Jod gewinnt man so über 5 Thle. Jodkalium.

Man konnte gleich auch das Eisenjodür durch kohlen-saures Kali zersetzen, aber der entstehende Niederschlag von kohlen-saurem Eisenoxydul lässt sich schlecht auswaschen und verlangt, zur völligen Erschöpfung von Jodkalium, nicht nur sehr viel Wasser, sondern auch lange Zeit.

Die wässrige Lösung des Jodkaliums nimmt Jod in grosser Menge, die gesättigte Lösung davon sogar noch zweimal so viel auf, als das darin vorhandene Jodkalium Jod enthält; vorsichtig eingedampft, setzt diese Lösung glänzende dunkle Nadeln von der Zusammensetzung KJ_3 ab, welche sehr zerfliesslich sind und durch Erwärmen in Jod und gewöhnliches Jodkalium zerfallen.

Das Jodkalium ist zugleich mit Jodnatrium in manchen Mineralquellen vorhanden, insbesondere in der Asche von See-

pflanzen (vergl. S. 139 und 140). — Es findet, in wässriger Lösung innerlich verordnet, vielfache Verwendung in der Medicin, zur Bekämpfung des Kropfes und anderer Drüsenanschwellungen, gegen Syphilis etc., und gehört überhaupt zu den geschätztesten Arzneimitteln. — Ausserordentlich grosse Mengen davon werden zur Herstellung von Lichtbildern verbraucht.

Fluorkalium: KF . — Wird durch Neutralisiren von Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Wasser, über 35° ohne Wasser in Würfeln, die an feuchter Luft leicht zerfliessen. Die Lösung greift Glas stark an.

Das Fluorkalium vereinigt sich mit anderen Fluoriden und auch mit Fluorwasserstoff zu salzartigen Verbindungen, in denen das Fluor, wie es scheint, als zweiwerthiges Element fungirt.

Fluorwasserstoff-Kalium: $\text{KF} \cdot \text{HF} = \text{K}\overset{\text{H}}{\text{F}}\text{H}$. — Dieses Salz wird erhalten, wenn man von zwei abgemessenen gleichen Theilen Fluorwasserstoff den einen Theil mit kohlen-saurem Kali neutralisirt und darauf mit dem andern Theil Fluorwasserstoff vermischt. Es krystallisirt durch Verdampfen der Lösung in einer Platinschale aus. Die Krystalle sind wasserfrei, leicht in reinem, schwer in Fluorwasserstoffsäure enthaltendem Wasser löslich, und erleiden erst in Glühhitze Zersetzung in Fluorkalium und entweichende Fluorwasserstoffsäure.

Borfluorkalium: $\text{KF} \cdot \text{BF}_3 = \text{K}\overset{\text{H}}{\text{F}}(\text{BF}_2)$, fällt nach Vermischen wässriger Borfluorwasserstoffsäure mit kohlen-saurem Kali oder einem andern Kalisalze als gallertartiger, irisirender Niederschlag zu Boden, welcher nach dem Trocknen ein feines, weisses Pulver liefert. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, sie erfordert davon die 70fache Gewichtsmenge zur Lösung.

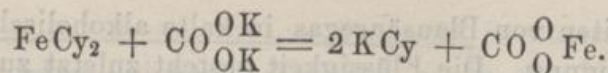
Das Kieselfluorkalium: $2\text{KF} \cdot \text{SiF}_4 = \text{K}_2\overset{\text{H}}{\text{F}}_2(\text{SiF}_2)$, ist dem Borfluorkalium ganz ähnlich, aber noch weniger löslich in Wasser, so dass die Kieselfluorwasserstoffsäure als Reagens auf Kali dient.

Cyankalium: $\text{KCN} = \text{KCy}$, führt im täglichen Leben den falschen Namen: Cyankali. — Dieses überaus giftige Salz, welches sich mit allen Säuren und schon mit der Kohlensäure der Luft leicht zersetzt unter Freiwerden von Blausäure, gewinnt man rein

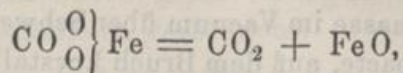
durch Einleiten von Blausäuregas in kalte alkoholische Kalilauge bis zur Sättigung. Die Flüssigkeit geseht zuletzt zu einem Brei von ausgeschiedenem, in Alkohol fast unlöslichem Cyankalium. Dasselbe wird auf einem Saugfilter rasch filtrirt, mit starkem Alkohol ausgewaschen, und die durch Absaugen von Alkohol möglichst befreite Salzmasse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Als feste compacte, auf dem Bruch krystallinische Masse, aber weniger rein, wird das Cyankalium durch Erhitzen von Blutlaugensalz gewonnen, welches als Doppelsalz von 4 Mol. Cyankalium mit 1 Mol. Eisencyanür + Krystallwasser = $4 \text{KCy} \cdot \text{FeCy}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ angesehen werden kann. Durch Erhitzen in einer flachen eisernen Schaale unter Zerkleinern mit einem Pistill von seinem Krystallwasser völlig befreit, wird das Blutlaugensalz in einem damit zu zwei Drittheilen gefüllten, bedeckten, eisernen Tiegel im Kohlenofen bis zum Schmelzen erhitzt. Dasselbe zerfällt dabei in seine Componenten: Cyankalium und Cyaneisen, welches letztere, unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von schwarzem Kohleisen, eine weitere Zersetzung erfährt, während das Cyankalium Glühhitze verträgt, ohne (bei Abschluss von Luft, deren Sauerstoff eine partielle Oxydation zu cyansaurem Kali bewirkt) verändert zu werden. Wenn letzteres ruhig schmilzt, wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und wiederholt auf einen harten Gegenstand fest aufgestossen, damit das schwerere Kohleisen sich zu Boden setzt und das Cyankalium sich klärt. Wenn eine Probe davon, was man nach Eintauchen eines Glasstabes an dem daran haften bleibenden Salze leicht erkennt, nahezu weiss erscheint, wird das flüssige Cyankalium behutsam, so dass sich von dem Kohleisen Nichts beimischt, in eine flache Schaale ausgegossen, und, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen, in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode gehen von den 6 Atomen Cyan des Blutlaugensalzes die zwei, welche mit dem Eisen verbunden waren, verloren. Um auch diese noch zu gewinnen, versetzt man, nach Liebig's Vorschrift, das entwässerte Blutlaugensalz mit reinem kohlensaurem Kali, und zwar 8 Thle. desselben mit 3 Thln. des letzteren. Der Process vollzieht sich in der Weise, dass das Eisencyanür des Blutlaugensalzes mit dem kohlensauren Kali im ersten Stadium sich umsetzt in Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul:



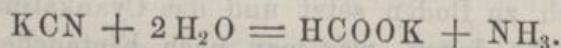
Die geringe Beständigkeit des kohlen-sauren Eisenoxyduls in der Hitze macht dasselbe sofort in Kohlensäure und Eisenoxydul zerfallen:



welches letztere von dem schmelzenden Cyankalium, vermöge seiner grossen Affinität zum Sauerstoff, unter Erzeugung von cyansaurem Kali: CyOK , zu metallischem Eisen reducirt wird. — Von den zwei mit Eisen verbundenen Atomen Cyan gewinnt man demnach mittelst Zusatzes von kohlen-saurem Kali eins als Cyankalium, das andere als cyansaures Kali dem Producte beigemengt.

Da dieser kleine Gehalt an cyansaurem Kali für die meisten Zwecke, zu denen das Cyankalium Verwendung findet, bedeutungslos ist, so wird das käufliche Cyankalium allgemein nach jenem Liebig'schen Verfahren dargestellt, welches nicht nur eine reichlichere Ausbeute, sondern auch ein weisseres Product liefert.

Das Cyankalium ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich. Es lässt sich durch Eindampfen der Lösung nicht wohl krystallisiren, am wenigsten rein gewinnen, weil es sich mit Wasser unter Aufnahme der Elemente desselben bald in ameisensaures Kali und Ammoniak zersetzt:



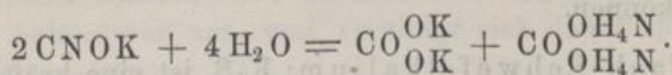
Von Alkohol wird es nur wenig gelöst. — Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, und verhält sich gegenüber den in Wasser unlöslichen Cyanverbindungen der meisten anderen Metalle wie eine Base. Wie Kalilauge das Bleioxyd, die Thonerde, Kieselsäure und andere, die Rolle einer Säure spielende, Oxyde auflöst und damit Salze bildet, so werden das Cyanblei, Cyansilber und zahlreiche andere Cyanüre, auch Chlorsilber mit Leichtigkeit von wässrigem Cyankalium gelöst. Nach dem Verdampfen dieser Lösungen erhält man die betreffenden Cyandoppelsalze meist schön krystallisirt.

Weder das feste Cyankalium, noch die wässrige Lösung desselben besitzen bei gewöhnlicher Temperatur Verwandtschaft zum Sauerstoff. In geschmolzenem Zustande aber sind seine Affinitäten zum Sauerstoff so gross, dass die meisten Metalloxyde dadurch reducirt werden. Das Oxydationsproduct ist cyansaures

Kali (s. d.). — In gleicher Weise verbindet es sich leicht direct mit Schwefel zu Schwefelcyankalium. Die Vereinigung beider geschieht schon beim Eintragen von fein gepulvertem Schwefel in warme wässrige Cyankaliumlösung.

Cyansaures Kali: CNOK. — Dieses weisse, in Wasser leicht lösliche und aus heissem Alkohol krystallisirt zu erhaltende Salz gewinnt man durch Eintragen von Bleioxyd oder Mennige in schmelzendes Cyankalium, wobei cyansaures Kali und metallisches Blei resultiren. Letzteres sammelt sich auf dem Boden des Tiegels als geschmolzener Regulus an. — Am besten bereitet man das cyansaurer Kali unmittelbar aus dem Blutlaugensalze durch Oxydiren des darin vorhandenen Cyankaliums mittelst Braunstein. Man mengt vollkommen entwässertes, sehr fein gepulvertes Blutlaugensalz mit nahezu dem gleichen Gewichte von fein gepulvertem, ebenfalls scharf getrocknetem käuflichem Braunstein, der ohngefähr 75 Procent Mangansuperoxyd enthält, und mit entwässertem kohlen-saurem Kali (s. S. 423) und erhitzt dies Gemenge, auf einer flachen eisernen Schaale in dünner Schicht ausgebreitet, über freiem Feuer und unter beständigem Durchrühren mit einem eisernen Spatel. Nach einiger Zeit wird die Masse scheinbar feucht. Man fährt fort zu erhitzen und umzurühren, bis sie breiig geworden und eine Probe davon in wässriger, klar filtrirter, schwach angesäuerter Lösung mit Eisenchlorid kein Berliner Blau erzeugt, ein Beweis, dass alles Blutlaugensalz oxydirt ist.

Das Product wird darauf mit 82procentigem Alkohol wiederholt ausgekocht. Aus der heiss filtrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das cyansaurer Kali beim Erkalten in dünnen weissen Blättchen krystallisirt ab. Die Krystalle müssen nach dem Abfiltriren rasch getrocknet werden, da das cyansaurer Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Wasser zersetzt in kohlen-saures Kali und kohlen-saures Ammon:



In wässriger Lösung mit schwefelsaurem Ammon vermischt, verwandelt es sich mit diesem in schwefelsaures Kali und cyansaures Ammon, welches sich dann sofort weiter zu dem isomeren Harnstoff umsetzt. Durch Zusatz von stärkeren Säuren zur

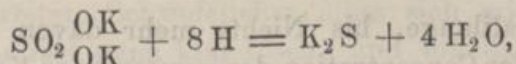
wässrigen Lösung von cyansaurem Kali wird nicht Cyansäurehydrat frei, sondern Kohlensäure und Ammoniak gebildet (s. S. 376).

Schwefelcyankalium: CNSK. — Wird durch Eintragen von Schwefel in schmelzendes Cyankalium, oder besser dadurch gewonnen, dass man ein Gemenge von 46 Thln. völlig entwässertem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlsaurem Kali und 32 Thln. Schwefel in einem hessischen Tiegel erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt, und bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid keine Fällung von Berliner Blau, sondern eine blutrothe Färbung erzeugt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten zerkleinert und mit heissem Alkohol ausgezogen, worin sich das gebildete Schwefelcyankalium mit Hinterlassung von Schwefeleisen löst. Es krystallisirt beim Erkalten in farblosen, langen, gefurchten Prismen, äusserlich dem Salpeter ähnlich, und hat wie dieser einen kühlenden Geschmack. Von Wasser wird es leicht und in grosser Menge gelöst, so dass es an feuchter Luft zerfliesst. Bei seiner Auflösung in Wasser entsteht beträchtliche Temperaturenniedrigung.

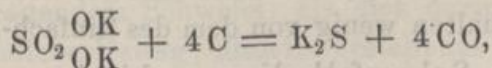
In Eisenidsalzlösungen bringt das Schwefelcyankalium keine Fällung, aber, wie alle löslichen Schwefelcyanmetalle, eine tief blutrothe Färbung hervor.

Schwefelverbindungen des Kaliums. Die Alkalimetalle vermögen sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen zu bestimmten chemischen Verbindungen zu vereinigen, welche der Verbindung des Jodkaliums mit Jod zu vergleichen sind. Wie nämlich das Jodkalium zwei Atome Jod aufnimmt (s. S. 421), so vereinigt sich das Einfach-Schwefelkalium: K_2S mit 1, 2, 3 und 4 Atomen Schwefel, wodurch Zweifach-Schwefelkalium: K_2S_2 , Dreifach-Schwefelkalium: K_2S_3 , Vierfach-Schwefelkalium: K_2S_4 und Fünffach-Schwefelkalium: K_2S_5 entstehen. Mehr als fünf Atome Schwefel scheinen mit zwei Kaliumatomen nicht zusammenzutreten zu können.

Einfach-Schwefelkalium: K_2S , ist eine kräftige Sulfo-base, in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich, von stark alkalischer Reaction und alkalischem Geschmack. Man kann die Verbindung durch Reduction des schwefelsauren Kalis, entweder mittelst Wasserstoffgas in Rothglühhitze:



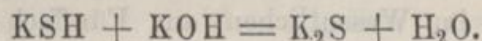
oder besser durch Glühen von 1 Mol. jenes Salzes mit 4 Atomen Kohlenstoff:



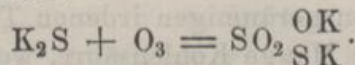
gewinnen.

Ein inniges trocknes Gemisch von 3 Thln. schwefelsauren Kalis und 1 Thl. fein gepulverter Holzkohle wird in einem damit zu zwei Drittheilen gefüllten, bedeckten, hessischen Tiegel erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd aufhört, und die anfangs schäumende Masse ruhig schmilzt. Der Tiegel wird nach dem Erkalten zerschlagen; das eingeschlossene Einfach-Schwefelkalium erscheint als rothe krystallinische Masse, welche an der Luft bald ihre Farbe ändert, indem sie daraus nicht bloss Wasser, sondern auch Sauerstoff und Kohlensäure anzieht.

In wässriger Lösung erhält man das Einfach-Schwefelkalium leicht und rein auf die Weise, dass man von mässig starker Kalilauge zwei gleiche Theile herstellt, die eine Hälfte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff mit diesem Gas völlig sättigt, wodurch Kaliumsulfhydrat: KSH entsteht, und dann die andere Hälfte Kalilauge hinzufügt. Aus 1 Mol. Kaliumsulfhydrat und 1 Mol. Kaliumoxydhydrat wird, nach Vermischen, 1 Mol. Einfach-Schwefelkalium und Wasser:



Diese Lösung erleidet durch Säuren leicht eine Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ohne dass Schwefel sich ausscheidet. An der Luft oxydirt sie sich unter Bildung von thioschwefelsaurem Kali:



Das Einfach-Schwefelkalium löst mit Leichtigkeit Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff und andere in Wasser unlösliche Sulfosäuren auf, und vereinigt sich damit chemisch zu löslichen Sulfosalzen.

Kaliumsulfhydrat: KSH oder $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}$. — Diese dem Kaliumhydrat correspondirende Verbindung gewinnt man durch so lange fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ziemlich

KOH + S₂

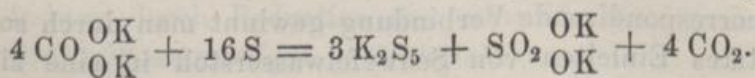
concentrirte Kalilauge, bis Nichts mehr davon absorbirt wird. Bei hinreichender Concentration der verwendeten Kalilauge scheidet sich die Verbindung während des Erkaltens in grossen farblosen Krystallen, wasserhaltig, ab. Sie unterscheidet sich in ihrem chemischen Verhalten wenig von dem des Einfach-Schwefelkaliums.

Mehrfach-Schwefelkaliumverbindungen. Man gewinnt dieselben durch Eintragen von so viel Schwefel in schmelzendes Einfach-Schwefelkalium, oder in die concentrirte wässrige Lösung desselben, als den obigen Verbindungsverhältnissen entspricht. Wird zu schmelzendem Einfach-Schwefelkalium mehr Schwefel hinzugefügt, als im Verhältniss von 1 Mol. des ersteren zu 4 At. des letzteren, so entsteht

Fünffach-Schwefelkalium: K₂S₅, und der überschüssige Schwefel verflüchtigt sich. Dasselbe hat gelbbraune Farbe, löst sich leicht in Wasser, und scheidet auf Zusatz von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reichliche Mengen von Schwefel als Schwefelmilch ab (vgl. S. 166). Durch stärkeres Glühen verliert es Schwefel und geht in

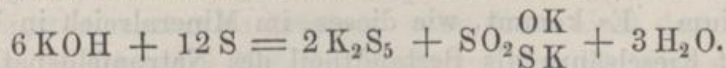
Dreifach-Schwefelkalium: K₂S₃ über, im Ansehen jenem sehr ähnlich.

Schwefelleber, Hepar sulfuris. Diesen Namen führt ein officinelles pharmaceutisch-chemisches Präparat von leberbrauner Farbe, welches im Wesentlichen aus Fünffach-Schwefelkalium, gemengt mit schwefelsaurem Kali, besteht. Dasselbe dient zur Bereitung künstlicher Schwefelbäder. — Die Darstellung dieser Schwefelleber geschieht durch allmählig gesteigertes Erhitzen eines Gemisches von nahezu gleichen Gewichtstheilen kohlen-sauren Kalis und Schwefel in einem geräumigen irdenen Tiegel. Anfangs entweicht eine reichliche Menge Kohlensäure, wodurch die Mischung aufschäumt. Wenn das Schäumen nachlässt, wird die Temperatur erhöht, bis die Masse im wohl bedeckten Tiegel ruhig schmilzt, worauf man sie auf ein blankes Blech ausgiesst. Nach dem Erkalten zerkleinert, muss das Product rasch in gut zu verschliessende Gefässe gebracht werden, da es an der Luft schnell feucht wird. Jener Process vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



Die gut bereitete Schwefelleber muss sich mit dunkelgelber Farbe in Wasser fast ganz klar lösen, und mit Salzsäure, neben Schwefelwasserstoff, viel Schwefel ausgeben.

Auch durch Kochen von wässriger Kalilauge mit so viel nach und nach einzutragendem Schwefel, als sich darin löst, gewinnt man eine Schwefelleberlösung; dieselbe besteht aus einem Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium und thioschwefelsaurem Kali:



Erkennung der Kaliumsalze. — Ueber das Vorhandensein ganz kleiner Mengen von Kaliumverbindungen giebt das Farbenspectrum des Kaliums den sichersten Aufschluss (siehe die angefügte Spectraltafel). — Obschon bei Anwesenheit von Natronsalzen die violette Färbung, welche die Kaliumverbindung der nicht leuchtenden Gasflamme ertheilt, durch die gelbe Natronflamme ganz verdeckt wird, so kann man sie doch dem Auge sichtbar machen dadurch, dass man die gefärbte Flamme durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, welches das Gelb der Natriumflamme verschluckt, unsichtbar macht, aber das Violett der Kaliumflamme erkennen lässt.

Wird zu einer Salzlösung, in welcher man Chlorkalium vermuthet, nachdem man daraus die schweren Metalle, sowie die Metalle der Erden und alkalischen Erden entfernt hat, und woraus durch Glühen auch die Ammonsalze ausgetrieben sind, Platinchloridlösung hinzugefügt, so entsteht ein gelber krystallinischer, in Wasser wenig löslicher, in Alkohol unlöslicher Niederschlag von Chlorplatin-Kalium, welchen Chlornatrium nicht erzeugt, da Chlorplatin-Natrium in Wasser und Alkohol löslich ist. Jenes Doppelsalz wird durch Glühen zersetzt in metallisches Platin, Chlorgas und Chlorkalium, welches sich hernach mit Wasser ausziehen und in Würfeln krystallisirt erhalten lässt.

In der concentrirten wässrigen Lösung eines Kaliumsalzes erzeugt Weinsteinsäure, im Ueberschuss hinzugefügt, durch Schütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali, welcher sich zunächst an den Stellen absetzt, wo beim Rühren die Flüssigkeit mit dem Glasstabe an die Glaswand gedrückt wird. Natronsalze erzeugen diese Fällung nicht, da saures weinsaures Natron in Wasser leicht löslich ist.

N a t r i u m.

(Chemisches Zeichen: Na. — Atomgewicht 23.)

Das Natrium hat ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit dem Kalium. Es kommt, wie dieses, im Mineralreich in Verbindung mit Kieselsäure als Bestandtheil des Natronfeldspaths vor, ferner im Kryolith: $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, welcher gegenwärtig sowohl auf Soda, wie auf Aluminiumoxyd verarbeitet wird. Am verbreitetsten und in der Natur in grössten Mengen angehäuft ist die Chlorverbindung des Natriums, das Steinsalz, Kochsalz.

Die Darstellung des Natriums ist ganz dieselbe, wie die des Kaliums. Dem Gemisch von kohlen saurem Natron und Kohle pflegt noch etwas kohlen saurer Kalk beigefügt zu werden, um dem Schmelzen der Masse während der Reduction im Natriumofen vorzubeugen. — Da die chemischen Affinitäten des Natriums schwächer sind, als die des Kaliums, so gelingt die Reduction nach dem S. 405 beschriebenen Verfahren leichter, als bei diesem, und ist deshalb die Ausbeute viel beträchtlicher, und in weiterer Folge davon auch der Preis des Natriums niedrig.

Wir haben es dem Interesse und der materiellen Unterstützung zu danken, welche Napoleon III. den Versuchen St. Claire Deville's, das Metall Aluminium mittelst des Natriums fabrikmässig billig herzustellen, schenkte, dass, wenn auch das eigentliche Ziel noch nicht erreicht ist, doch die Methode der Darstellung des Natriums von Deville in dem Maasse vervollkommenet wurde, dass seitdem der Preis für 1 Kilo Natrium von 150 M. auf 18 M. und darunter herabgegangen ist.

Das käufliche Natrium kommt in Form von Barren in den Handel. Es ist silberweiss, läuft an der Luft schnell an, sich mit einer Oxydschicht bedeckend, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, knet- und schneidbar, leichter als Wasser, hat aber ein etwas grösseres specifisches Gewicht, als Kalium, nämlich 0.972, auch höheren Schmelzpunkt: 96° . — An der Luft erhitzt, brennt es mit intensiv gelber Flamme. — Wasser wird davon ebenfalls leicht zersetzt, und erzeugt damit unter lebhafter Wasserstoffentwicklung Natronhydrat, welches sich in dem Wasser löst und

demselben alkalische Reaction giebt. Das so entbundene Wasserstoffgas entflammt jedoch nicht, wie dasjenige, welches Kalium aus dem Wasser frei macht, und zwar aus dem Grunde nicht, weil in Folge der geringeren chemischen Affinität des Natriums, bei der Wasserzersetzung durch letzteres weniger Wärme frei wird, als bei Zersetzung des Wassers durch Kalium. Diese Wärme würde gleichwohl hinreichen, das Wasserstoffgas auf seine Verbrennungstemperatur zu bringen, wenn diese nicht durch die Abkühlung, welche das Natrium während des Flottirens auf dem Wasser durch letzteres erfährt, herabgedrückt würde. Den Beweis dafür liefert die Erfahrung, dass, wenn man statt Wasser von gewöhnlicher Temperatur solches von 40 bis 50° anwendet, das nach Auflegen einer Natriumkugel entbundene Wasserstoffgas sogleich entflammt und mit gelber Flamme brennt. — Die Abkühlung durch das Flottiren auf Wasser von gewöhnlicher Temperatur lässt sich auch dadurch vermindern, dass man die Oberfläche des Wassers mit einem Stück Filtrirpapier belegt, und auf dieses die Natriumkugel bringt. Die Berührung mit dem durchnässten Papier hindert die Bewegung des Natriums, so dass dasselbe mit nur wenig Wasser in Berührung kommt, und sich nun mit diesem bis zu dem Grade erhitzt, dass der entbundene Wasserstoff entflammt.

Wie Kalium verbindet sich auch das Natrium mit Wasserstoff chemisch zu einer silberweissen Substanz, wenn man es darin auf etwa 300° erhitzt. Bei 420° wird diese Verbindung wieder zerlegt. — Ammoniak wird bei gelindem Erhitzen von Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, wobei Natriumamid: NaNH_2 , entsteht, welches, geschmolzen, grünblau gefärbt ist, nach dem Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen fleischrothen Masse erstarrt. — Natrium und Kalium lassen sich zusammenschmelzen; die resultirende Legirung ist silberweiss, und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Verbindungen des Natriums.

Dieselben sind denen des Kaliums im Allgemeinen so ähnlich, dass nur einzelne derselben hier eingehender behandelt zu werden beanspruchen.

Durch Erhitzen des Natriums im trockenen Sauerstoff entsteht
 Natriumsuperoxyd: Na_2O_2 , dem Kaliumsuperoxyd ähnlich. *AE 408*
 Das Natriumoxyd: Na_2O , wird analog dem Kaliumoxyd durch
 Zersetzen von Natriumoxydhydrat mit Natrium dargestellt.

Natriumoxydhydrat: NaOH (Natronhydrat). — Es
 gleicht so sehr dem Kalihydrat, dass beide äusserlich nicht zu
 unterscheiden sind. Auch die Darstellung und das chemische
 Verhalten beider ist fast dasselbe. — Zur Bereitung von Kalilauge
 ist S. 409 vorgeschrieben worden, das zur Zersetzung mit Kalk-
 hydrat bestimmte kohlen saure Kali in 10 Thln. Wasser zu lösen.
 Bei Darstellung der Natronlauge und weiterhin des Aetz-
 natrons aus dem käuflichen kohlen sauren Natron (Soda) hat man
 nur halb so viel Wasser, also höchstens 5 Thle. auf 1 Thl. kry-
 stallisirte Soda zu verwenden, weil letztere selbst über 60 Proc.
 Krystallwasser enthält.

Schwefelsaures Natron, neutrales: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{matrix} + 10 \text{H}_2\text{O}$.

— Diese im täglichen Leben den Namen: Glaubersalz füh-
 rende Verbindung kommt in der Natur vor theils in Salzlagern,
 theils, und hauptsächlich, in wässriger Lösung. Wegen der be-
 kannten abführenden Wirkung des Glaubersalzes gehören die von
 der Natur dargebotenen Lösungen, die Glaubersalzquellen, zu den
 geschätztesten Mineralwässern, unter denen das Marienbader Was-
 ser (Kreuzbrunnen und Ferdinandsquelle) und der Carlsbader
 Sprudel den ersten Rang einnehmen. — Künstlich lässt sich das
 schwefelsaure Natron leicht durch Neutralisiren von kohlen saurem
 Natron mit Schwefelsäure, oder durch Zersetzung von Kochsalz
 mit Schwefelsäure in der Hitze gewinnen. Letzterer Process wird
 im Grossen in den Sodafabriken ausgeführt, da das schwefelsaure
 Natron zur Umwandlung des Chlornatriums in kohlen saures Na-
 tron als Mittelglied dient.

Das Glaubersalz krystallisirt mit 10 Mol., d. i. 56 Proc., Was-
 ser, in grossen farblosen Säulen, die an der Luft verwittern und
 beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, zuletzt alles
 Wasser verlieren. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol
 unlöslich. 100 Thle. Wasser von 0° nehmen davon 12 Thle., bei
 18° 48 Thle., bei 25° 100 Thle., bei 33° sogar 322 Thle. auf.

Ueber 33° vermindert sich die Löslichkeit, weil sich dann nicht mehr Glaubersalz mit 10 Mol. Wasser, sondern wasserfreies schwefelsaures Natron in Lösung befindet, welches geringere Löslichkeit besitzt und beim Erhitzen über 33° in rhombischen Octaëdern auskrystallisirt. — Eine warm gesättigte Glaubersalzlösung, die in einem mit Baumwolle lose bedeckten Kölbchen erkaltet, bleibt nach dem Erkalten klar und flüssig, auch tritt keine Aenderung ein, wenn man sie nach behutsamer Wegnahme des Baumwollenpfropfens mit dem in einer Gasflamme erhitzt gewesenem, wieder erkalteten Ende eines Glasstabes berührt. Aber die leiseste Berührung mit dem andern Ende des Stabes, oder mit irgend einem andern festen Körper, bewirkt sofortiges Erstarren und Krystallisation der übersättigten Flüssigkeit unter gleichzeitigem Freiwerden von Wärme.

Das saure schwefelsaure Natron: $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, wie das Kalisalz bereitet, setzt sich aus der warmen Lösung ohne Wasser in grossen durchsichtigen Krystallen ab. — Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser. — Trocken erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und dischwefelsaures Natron (vergl. Seite 193), welches weiterhin in neutrales schwefelsaures Natron und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

Schwefligsaures Natron: $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$, krystallisirt aus der warmen Lösung ohne Wasser, in der Kälte mit 7 Mol. Wasser, ist leicht löslich in Wasser. — Das saure Salz: $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, bildet kleine glänzende Prismen, ist ebenfalls leicht löslich, giebt an der Luft schweflige Säure aus.

Thioschwefelsaures Natron (unterschwefligsaures Natron): $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{SNa} \end{smallmatrix} + 5 \text{H}_2\text{O}$, wird aus wässriger Lösung durch Verdunsten in grossen wasserhellen Krystallen erhalten, die bei 56° in ihrem Krystallwasser schmelzen, und bei 130° alles Wasser verlieren. In höherer Temperatur erleidet es Zersetzung. — Seine Darstellung ist bereits Seite 194 u. 195 besprochen, ebenso seine Eigenschaft, Chlor-, Jod- und Bromsilber zu lösen. Es wird zu diesem Zwecke in grossen Mengen von den Photographen gebraucht,

und ist dadurch zu einem Handelsartikel geworden. — Eine andere praktische Verwendung findet es in Folge seiner Eigenschaft, sich mit Chlor zu zersetzen, dazu, um aus mit Chlor gebleichtem Papier, Zeugen und anderen Stoffen die letzten Mengen des Chlors zu entfernen. Es heisst deshalb Antichlor.

Salpetersaures Natron: NO_2ONa (Natronsalpeter, Chilisalpeter), krystallisirt in, dem Kalkspath isomorphen Rhomboëdern, welche der Würfelform sich nähern, weshalb das Salz kubischer Salpeter genannt worden ist; es ist in Wasser leichter löslich, als der Kalisalpeter, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung etwa das gleiche Gewicht Wasser. — Das Salz lässt sich rein darstellen durch Neutralisiren von Natronlauge oder kohlen-saurem Natron mit Salpetersäure und Krystallisiren der durch Abdampfen concentrirten Lösung. — Es kommt in mächtigen Lagern im Mineralreich vor, insbesondere in Südamerika an der Grenze von Peru und Chili, und ist ein wichtiger Handelsartikel. Dieser rohe Chilisalpeter enthält noch andere Stoffe beigemischt, insbesondere Chlor- und Jodnatrium, auch schwefelsaures Natron, doch ist davon das salpetersaure Natron durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten. Die Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet (siehe Seite 140).

Es ist schon früher erwähnt, dass das salpetersaure Natron die leidige Eigenschaft hat, aus der Luft hygroskopische Feuchtigkeit in dem Maasse aufzunehmen, dass damit bereitetes Schiesspulver feucht wird, weshalb es zur Fabrikation des Schiesspulvers ungeeignet ist.

Der Chilisalpeter wird gleichwohl indirect zur Bereitung von Schiesspulver benutzt, indem man daraus durch chemische Umsetzung mit Chlorkalium salpetersaures Kali bereitet. Ausserdem dient er zur Darstellung von Salpetersäure.

Kohlensaures Natron, neutrales: $\text{CO} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{matrix} + 10\text{H}_2\text{O}$,
im täglichen Leben Soda genannt. Wie die Landpflanzen zu ihrem Wachsthum der Kaliumsalze bedürfen, welche sie aus dem Boden aufnehmen und in sich verarbeiten, so haben die im Meer und an der Meeresküste wachsenden Pflanzen Natriumsalze zu ihrem Gedeihen nöthig, welche in reichlichster Menge im Meerwasser gelöst enthalten sind. Die durch Verbrennen dieser Pflan-

zen hinterbleibende Asche liefert nach dem Auslaugen und Eindampfen der Lösung geradeso kohlen-saures Natron, wie die Asche der Landpflanzen kohlen-saures Kali giebt.

Auf diese Weise wurde noch vor achtzig Jahren, hauptsächlich in Frankreich, der Bedarf an Soda gedeckt. Viel ausgedehntere Verwendung fand damals die Potasche, von welcher grosse Mengen aus Deutschland und Russland nach Frankreich eingeführt wurden. Als diese Einfuhr Ende vorigen Jahrhunderts während der französischen Revolution fast ganz aufhörte, und durch den Mangel an Potasche wie an Soda der dortigen Industrie grosse Gefahr drohte, erging von dem Wohlfahrtsausschuss an die französischen Chemiker die Aufforderung, Versuche anzustellen und ihre Erfahrungen mitzutheilen über die Möglichkeit, Kochsalz in Soda umzuwandeln.

Dieses Problem wurde von Leblanc gelöst; das zu jener Zeit von ihm angegebene Verfahren der künstlichen Sodafabrikation ist im Wesentlichen dasselbe, nach welchem noch heute die Soda aus Kochsalz gewonnen wird. Dieser Fabrikationszweig hat seitdem einen mächtigen, ungeahnten Aufschwung genommen, und der Preis der Soda ist ein so niedriger geworden, dass sie die viel theurere Potasche fast ganz verdrängt hat. Nur in einzelnen Fällen wird noch Potasche verwendet, da, wo eben die Soda sie nicht zu ersetzen vermag, z. B. zur Herstellung des Kaliglasses.

Die Mengen Soda, welche im Mineralreich theils krystallisirt, theils in Lösung (in Nordamerika giebt es Soda-Seen) gefunden sind, haben meist nur locale Bedeutung und sind verschwindend klein gegen den immensen Verbrauch, den dieses Salz zu den mannigfaltigsten Zwecken erfährt.

Chlornatrium in Soda umzuwandeln, scheint bei oberflächlicher Betrachtung nicht schwer ausführbar. Man könnte meinen, das Chlornatrium werde sich durch Erhitzen mit kohlen-saurem Kalk in kohlen-saures Natron und das leicht lösliche Chlorcalcium umwandeln; aber selbst wenn dieser Process beim Erhitzen der trocknen Substanzen wirklich vor sich ginge, so würde es doch nicht möglich sein, das gebildete kohlen-saure Natron von dem Chlorcalcium zu trennen, weil auf Zusatz von Wasser kohlen-saures Natron und Chlorcalcium sich sofort wieder zu Chlornatrium und unlöslichem kohlen-saurem Kalk umsetzen. Nur wenn es gelänge, das Chlorcalcium bei jenem Process zugleich in eine, in Wasser unlösliche Verbin-

zung zu verwandeln, würde das Verfahren Aussicht auf Erfolg haben.

Die Ausführbarkeit des von Leblanc eingeführten Verfahrens der Sodafabrikation beruht in der That darauf, dass bei der Zersetzung einer Natriumverbindung mit kohlen saurem Kalk neben dem kohlen sauren Natron eine in Wasser unlösliche Verbindung entsteht, von welcher man jenes durch Auslaugen mit Wasser trennen kann. Leblanc bediente sich dazu nicht des Chlornatriums, sondern des schwefelsauren Natrons, welches zunächst aus Kochsalz hergestellt werden muss.

Der Process der Sodafabrikation ist demnach keineswegs einfach; er ist an verschiedene Vorbedingungen geknüpft und zerfällt in mehrere gesonderte chemische Processe. Die erste Vorbedingung ist das Vorhandensein von Chlornatrium und von kohlen saurem Kalk, die zweite die Beschaffung von Schwefelsäure. Da sich die enorm grossen Mengen Schwefelsäure, welche zur Herstellung des schwefelsauren Natrons erforderlich sind, ohne erhebliche Kosten nicht wohl aus anderen Fabriken herbeischaffen lassen, so setzt die Sodafabrikation die Gewinnung der Schwefelsäure an Ort und Stelle, also eine Schwefelsäurefabrik nebst allen dazu erforderlichen Materialien, voraus. Mit dieser Schwefelsäure wird dann in einer gesonderten Abtheilung der Sodafabrik die Umwandlung des Chlornatriums in schwefelsaures Natron bewirkt, wobei, wie S. 123 besprochen, Salzsäure als Nebenproduct entsteht.

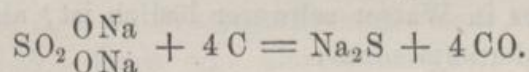
Nachdem alle jene Vorbedingungen erfüllt und die zur Herstellung des schwefelsauren Natrons nothwendigen chemischen Processe vollzogen sind, kann die Operation der eigentlichen Sodabereitung ins Werk gesetzt werden. — Es ist nicht die Aufgabe dieses kleinen Lehrbuchs, überhaupt nicht der chemischen Lehrbücher, den Verlauf des Sodaprocesses in allen Einzelheiten genau zu beschreiben. Solche Detail-Beschreibungen haben selbst für diejenigen wenig Werth, welche technisch Soda fabriciren lernen wollen. Wer aus Büchern, auch den besten Lehr- und Handbüchern der technischen Chemie, gelernt hat, wie die Soda bereitet wird, ist damit noch lange nicht befähigt, in der Fabrik selbst Soda zu machen oder die Operationen zu leiten. Dazu ist die Aneignung einer Menge oft scheinbar geringfügiger, praktischer Erfahrungen unbedingt nöthig, welche man eben nicht aus Beschreibungen lernt, sondern

sich dadurch erwirbt, dass man sich selbst an den Sodaofen stellt, und von dem geübten Arbeiter einschulen lässt.

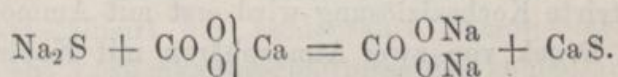
Was in dieser Beziehung von der Sodabereitung gilt, findet im gleichen, oft noch in höherem Maasse auf andere Zweige der chemischen Industrie Anwendung. Ueberall besteht eine Kluft zwischen Wissen und Können, welche Kluft für den blossen Empiriker immer offen bleibt, die aber der wissenschaftlich gebildete Chemiker, welcher genau zu beobachten und chemische Fragen experimentell zu beantworten gelernt hat, spielend überschreitet.

Es genügt daher vollständig, wenn der lernende Chemiker begreift, auf welchen chemischen Principien die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlen-saures Natron beruht. — Das Recept zur Bereitung von Soda ist sehr einfach. Man glüht ein inniges Gemisch von schwefelsaurem Natron, kohlen-saurem Kalk und Kohle im sogenannten Sodaofen, laugt aus der erkalteten Masse die gebildete Soda mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Der chemische Vorgang, oder richtiger die chemischen Vorgänge sind folgende:

Schwefelsaures Natron und Kohle verwandeln sich durch Glühen in Schwefelnatrium und Kohlenoxyd:



Schwefelnatron setzt sich mit dem vorhandenen kohlen-sauren Kalk sofort weiter um zu kohlen-saurem Natron und Schwefelcalcium:



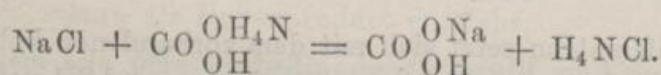
Kohlen-saures Natron ist in Wasser löslich, geglühtes Schwefelcalcium unlöslich. Die geschmolzene Masse, die „Rohsoda“, wird mit Wasser ausgelaugt, welches das kohlen-saure Natron löst, das Schwefelcalcium dagegen, sowie überschüssig zugesetzten kohlen-sauren Kalk, resp. Aetzkalk, ungelöst zurücklässt.

Wird bei obigem Process die Menge des kohlen-sauren Kalks vermehrt, so dass die Masse nach dem Glühen freies Calciumoxyd enthält, so wirkt dieses, während des nachherigen Auslaugens mit Wasser, zersetzend auf das kohlen-saure Natron ein, es entsteht kohlen-saurer Kalk und Aetznatron, welches in Lösung geht, und nach dem Auskrystallisiren der Soda in der

Mutterlauge bleibt. Manche Fabriken gehen darauf aus, auf diese Weise möglichst viel Natronlauge zu gewinnen, welche sich zur Bereitung der Seife und zu anderen technischen Zwecken unmittelbar verwenden lässt, dabei weniger Arbeit und sich besser bezahlt macht, als die krystallisirte Soda.

Seit einiger Zeit hat man angefangen, und zwar mit Erfolg, Soda aus dem Kryolith darzustellen, der schon S. 152 erwähnten Verbindung von Fluornatrium und Fluoraluminium: $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Derselbe wird mit Kalk geglüht, wodurch unlösliches Fluorcalcium und die in Wasser lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd-Natriumoxyd entsteht, welche durch Einleiten von Kohlensäure kohleensaures Natron und unlösliches Aluminiumoxydhydrat liefert.

Das Problem, Chlornatrium unmittelbar in kohleensaures Natron überzuführen, ist in den letzten Jahren in überraschend einfacher Weise gelöst worden, und, wie es scheint, wird die betreffende Methode, der Ammoniak-Sodaprocess, das frühere Verfahren in den Hintergrund drängen. — Man hat gelernt, dass eine Lösung von Chlornatrium mit saurem kohleensaurem Ammon unter Druck von etwa zwei Atmosphären sich umsetzt in saures kohleensaures Natron, welches in Wasser schwerer löslich ist, als das neutrale Salz und in Chlorammonium:



Eine concentrirte Kochsalzlösung wird erst mit Ammoniak, dann unter einem Druck von zwei Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt. Das ausfallende saure kohleensaure Natron wird vom gelösten Chlorammonium abfiltrirt (mit Vacuumfilter), dann durch Erhitzen in neutrales kohleensaures Natron und freie Kohlensäure zerlegt, welche man dazu verwendet, das aus dem Salmiak wieder gewonnene Ammoniak in kohleensaures Ammon zu verwandeln.

Ausser der grössern Einfachheit hat der Ammoniak-Sodaprocess vor dem Leblanc'schen Verfahren noch den Vorzug, dass bei jenem nur ein Nebenproduct abfällt, nämlich Chlorecalcium oder Chlormagnesium, herrührend von der Zersetzung des Chlorammoniums durch Aetzkalk oder Magnesiumoxyd. Bei Leblanc's Verfahren dagegen entsteht eine grosse Menge lästiger Abfallstoffe, welche zudem den ganzen Schwefel der consumirten Schwefel-

säure enthalten, woraus der Schwefel nur schwierig und nicht vollständig wiedergewonnen wird. Indessen wird der mehr und mehr an Ausdehnung zunehmende Ammoniak-Process denjenigen Leblanc's deshalb wohl nie ganz verdrängen, weil wir das eine, bei letzterem in reichlicher Menge erzeugte Nebenproduct, die Salzsäure, nicht entbehren können.

So grosse Aehnlichkeit die Kalium- und Natriumsalze im Allgemeinen haben, so weichen doch gerade die beiden kohlensauren Verbindungen bezüglich ihres Verhaltens gegen Wasser erheblich von einander ab. Das kohlensaure Kali ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, und daher schwer krystallisirt zu erhalten, zieht Wasser aus der Luft an und zerfliesst, das kohlensaure Natron, in Wasser viel weniger löslich, krystallisirt leicht in grossen durchsichtigen Tafeln. Diese geben an der Luft viel Wasser aus und verwittern. Der Verwitterungsprocess vollzieht sich so schnell, dass ein aus dem Krystallisationsbottich herausgenommener, oberflächlich abgetrockneter Krystall, auf die Wagschale gebracht, sofort und lange Zeit hindurch an Gewicht abnimmt.

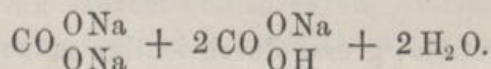
Diese Krystalle, grosse durchsichtige monokline Tafeln, enthalten 10 Mol., d. i. 63 Procent, Krystallwasser, in welchem sie bei 50° schmelzen, damit eine klare Flüssigkeit bildend. Durch fortgesetztes, stärkeres Erhitzen geht das Wasser fort, und es hinterbleibt schliesslich ein wasserfreies, oder wasserarmes Salz als Pulver, die sogenannte calcinirte Soda. Aus Lösungen von etwa 50° krystallisirt das kohlensaure Natron nur mit 7 Mol. Wasser. — Die Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Natrons in Wasser sind je nach der Temperatur sehr verschieden. Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur bis zu 38°. Von da an nimmt sie ab, ein weniger lösliches, wasserärmeres Salz beginnt dann sich auszuscheiden.

Die verwitternden Krystalle bedecken sich auf der Oberfläche mit einem weissen Mehl von wasserarmem Salz, welches sich leicht abstreifen lässt, und in welches schliesslich Alles zerfällt. Zerschlägt man ein Stück Soda, welches lange an der Luft gelegen, bei dem aber der Verwitterungsprocess noch nicht sein Ende erreicht hat, so findet man im Innern desselben einen Kern von noch vollkommen wasserhellem Salz.

Beim starken Erhitzen des entwässerten, kohlensauren Natrons in einem Platintiegel bis zum Glühen, schmilzt dasselbe zu einem klaren Glas, ohne Zersetzung zu erleiden; Kohlensäure geht nicht daraus fort.

Die wässrige Lösung des kohlensauren Natrons schmeckt und reagirt alkalisch, wie die des kohlensauren Kalis.

Das saure kohlensaure Natron: $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ wird durch Einleiten von Kohlensäure in eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes gewonnen, aus der es als viel weniger lösliches Salz sich krystallinisch abscheidet. Gewöhnlich stellt man es dar durch Sättigen eines Gemisches von 1 Thl. krystallisirtem kohlensaurem Natron und 3 Thln. des entwässerten Salzes mit Kohlensäure. Es krystallisirt ohne Wasser, in geschoben vierseitigen Tafeln, bedarf gegen 11 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. Dieselbe reagirt neutral, verliert durch Kochen Kohlensäure, wobei zuerst das sogenannte anderthalb-kohlensaure Natron entsteht, eine wasserhaltige Doppelverbindung des neutralen mit dem sauren Salze von der Zusammensetzung:



Dieses Salz krystallisirt in nicht verwitternden, harten Prismen, es kommt in der Natur vor, und scheidet sich an den Ufern der sogenannten Natronseen Aegyptens und Amerikas ab, von wo es unter dem Namen Trona in den Handel gebracht wird.

Das saure kohlensaure Natron findet in so ausgedehntem Maasse Anwendung in der Medicin und insbesondere zur Herstellung des Brausepulvers, dass es, von den chemischen Fabriken im Grossen dargestellt, zu einem nicht unbedeutenden Handelsartikel geworden ist. Es ist auch ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, besonders der alkalischen Sauerlinge.

Phosphorsaures Natron. — Von den verschiedenen Verbindungen, welche die Phosphorsäure mit dem Natron eingeht, ist die bekannteste und wichtigste

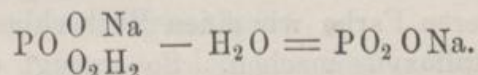
das einfach saure Salz der dreibasischen Phosphorsäure
 $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
 von der Zusammensetzung: $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + 12 \text{H}_2\text{O}$, welches man

durch Neutralisiren von Natronlauge oder von kohlen saurem Natron mit gewöhnlicher Phosphorsäure erhält. Es schießt beim Concentriren der Lösung durch Abdampfen in grossen, wasserhellen, leicht verwitternden Krystallen an. Obgleich ein saures Salz, hat es doch deutlich alkalische Reaction. Es verliert seine 60 Proc. Krystallwasser durch Erhitzen auf 100° vollständig. Durch stärkeres Erhitzen bis zum Glühen zerlegen sich zwei Molecüle desselben in 1 Mol. Wasser und 1 Mol. neutrales diphosphorsaures Natron (S. 254). —

Neutrales phosphorsaures Natron: $\text{POO}_3\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der mit hinreichend Natronlauge versetzten Lösung der vorigen Verbindung nach Verdampfen in dünnen, sechsseitigen Prismen, reagirt stark alkalisch, nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, und verwandelt sich damit in kohlen saures Natron und einfach saures phosphorsaures Natron. — Das zweifach-

saure phosphorsäure Natron: $\text{PO} \begin{matrix} \text{O} & \text{Na} \\ \text{O}_2 & \text{H}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich, reagirt sauer; es wird durch Zusatz von so viel Phosphorsäure zu dem einfach sauren Salze, als darin schon vorhanden ist, und Eindampfen erhalten.

Von jenen Salzen in seinem Verhalten sehr verschieden ist das Natronsalz der einbasischen Phosphorsäure, das metaphosphorsäure Natron: PO_2ONa , welches durch Erhitzen des zweifachsauren Salzes der dreibasischen Phosphorsäure erhalten wird:



Dasselbe bleibt als amorphe, glasige Masse zurück, die an der Luft zerfliesst. Die wässrige Lösung hinterlässt nach Verdampfen das Salz als gummöse Masse.

Diphosphorsaures Natron: $\text{O} \begin{cases} \text{POO}_2\text{Na}_2 \\ \text{POO}_2\text{Na}_2 \end{cases} + 10\text{H}_2\text{O}$,

hinterbleibt nach Glühen des einfach sauren Salzes der dreibasischen Phosphorsäure (vgl. S. 254), schießt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes in grossen luftbeständigen Krystallen an. Es erleidet durch Kochen mit Wasser keine Veränderung, durch Kochen mit Salpetersäure geht daraus salpetersaures Natron und zweifachsaures phosphorsaures Natron hervor.

Arsensaures Natron: $\text{AsO} \begin{matrix} \text{O}_2 & \text{Na}_2 \\ \text{O} & \text{H} \end{matrix} + 12\text{H}_2\text{O}$. Dieses dem

gewöhnlichen phosphorsauren Natron correspondirende, einfachsaure Salz, setzt sich aus der wässrigen Lösung in sehr schönen, grossen, meist regelmässig ausgebildeten Krystallen ab. Das neutrale und das zweifach-saure Salz sind den entsprechenden Salzen der Phosphorsäure ganz ähnlich.

Borsaures Natron: $B_4O_3O_7Na_2 + 10H_2O$ (vgl. S. 312). Dieses unter dem Namen „Borax“ bekannte Salz findet sich in der Natur (als Tinkal), und wird in Fabriken künstlich bereitet durch Neutralisiren einer heissen, wässrigen Lösung von kohlen-saurem Natron mit Borsäure. Beim langsamen Verdunsten scheidet es sich in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen von schwach alkalischer Reaction ab, die an der Luft nur oberflächlich verwittern. 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen nur 7 Thle. Borax, von 100° aber 200 Thle. desselben. — Aus einer concentrirten wässrigen Lösung von 70 bis 80° krystallisirt ein borsaures Natron mit nur 5 Mol. Krystallwasser in Octaëdern (der octaëdrische Borax), welches sich vor dem prismatischen Borax durch grössere Härte und Festigkeit auszeichnet. Durch Erhitzen verliert der Borax sein Krystallwasser, bläht sich stark auf und verwandelt sich in eine schwammige Masse; in noch höherer Temperatur schmilzt das Salz zu einem klaren Glase, welches die Fähigkeit hat, im Schmelzen Metalloxyde in ziemlicher Menge aufzulösen, und damit häufig gefärbte Gläser zu erzeugen, aus deren Farbe wir einen Rückschluss auf die Natur des gelösten Metalloxyds machen. So erzeugt das schmelzende borsaure Natron mit Kobaltoxyd ein blaues, mit Manganoxyd ein amethystfarbenes, dagegen mit Manganoxydul ein farbloses Glas. Das durch Uranoxyd-oxydul gefärbte Boraxglas ist grün, eben so dasjenige, welches Kupferoxyd aufgelöst enthält u. s. f.

Der Borax findet nicht nur in chemischen Laboratorien, sondern auch in der Technik vielfache Verwendung, und ist ein wichtiger Handelsartikel. Seine Eigenschaft, im Schmelzen Metalloxyde zu lösen, macht ihn geeignet, Metallstücke, welche zusammengelöthet werden sollen, und auf den Löthstellen vollkommen blanke Oberfläche haben müssen, zuvor von jeder Oxydschicht zu befreien. — Ausgedehnte Verwendung findet er sodann in der Porcellan- und Glasmalerei zur Bereitung von Glasflüssen, Glasuren, Email.

Von den Verbindungen des Natriums mit den Haloiden und mit Schwefel, welche den correspondirenden Kaliumverbindungen ausserordentlich ähnlich sind, verdient das

Chlornatrium: NaCl , eingehendere Besprechung, welches je nach seiner Verwendung und Vorkommen die Namen: Kochsalz, Seesalz, Steinsalz führt. — Das Chlornatrium kommt nicht nur in grosser Verbreitung, sondern meist auch in grossen Anhäufungen in der Natur vor, sowohl als festes Mineral, wie in wässriger Lösung, welche theils dem Erdboden entquillt, theils als Meerwasser einen Theil der festen Erdrinde bedeckt.

Es krystallisirt ohne Krystallwasser, aber meist Decrepitationswasser einschliessend, im regulären System, gewöhnlich in Würfeln, hat den bekannten, rein salzigen Geschmack, und die Eigenschaft, von heissem Wasser nur wenig mehr, als von kaltem Wasser gelöst zu werden; 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 36 Thle., bei Siedhitze 39 Thle. Kochsalz. Die concentrirte wässrige Lösung enthält demnach davon kaum 27 Procent. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Verdampfen der wässrigen Kochsalzlösung beginnt die Krystallisation in Folge jenes Löslichkeitsverhältnisses da, wo die Flüssigkeit zunächst sich concentrirt, nämlich an der Oberfläche. Die hier sich bildenden und durch Adhäsion eine Zeitlang an der Oberfläche haftenden kleinen Würfel, sinken, wenn sie wachsen und schwerer werden, zu Boden, und werden ausgeschöpft.

In früheren Zeiten wurden zur Gewinnung des Kochsalzes fast ausschliesslich die Quellen (Salzsoolen) benutzt, welche in vielen Gegenden Deutschlands, Frankreichs, Englands und anderer Länder zu Tage treten. Diese Salzlösungen sind meistens verdünnt. Da das Verjagen des Wassers bis zur beginnenden Krystallisation mit Brennmaterial zu kostspielig ist, so hat man seit lange ein einfaches und sinnreiches Verfahren benutzt, sie ohne Zuhülfenahme von Wärme durch Verdunstung an der Luft bis zu einem gewissen Punkte zu concentriren. — Dieses Verfahren, das Gradiren der Salzsoole genannt, besteht darin, dass man Dornen zu hohen Wänden aufschichtet und die durch Pumpwerke über diese Dornwände hinaufgeschaffte Soole langsam herabfliessen oder vielmehr herabtröpfeln lässt. Wenn, wie immer geschieht, die Gradirwerke an luftigen, zugigen Stellen er-

richtet sind, wo beständig frische Luft die Dornenwände durchstreift, so kommt jeder Tropfen der Soole beim Niederfallen von einem Dorn zum anderen, in grösster Oberfläche mit der Luft in Berührung und giebt an diese Wasserdampf ab, so dass, wenn die Tropfen endlich ins untere Bassin gelangen, die gradirte Lösung beträchtlich reicher an Salz sich erweist, als zuvor.

Ein- oder zweimaliges Wiederholen der Procedur lässt schliesslich eine starke Salzsoole gewinnen, welche erfahrungsmässig durch Gradiren nicht weiter concentrirt werden kann, und dann durch Versieden zur Krystallisation gebracht wird. — Wenn, was gewöhnlich der Fall ist, die Salzsoolen schwefelsauren Kalk enthalten, so scheidet sich dieser als der schwer löslichste Gemengtheil beim Verdunsten des Wassers auf den Dornen ab, inkrustirt dieselben und bildet so den sogenannten Dornenstein.

Man hat auf gleiche Weise auch aus dem Meerwasser das Kochsalz zu gewinnen gesucht, obgleich dieses etwa nur 3·5 Proc. davon enthält. In südlichen, heissen Gegenden, z. B. an der Küste von Afrika, verfährt man auf die Weise, dass man mit dem Meerwasser zur Zeit der Fluth grosse, hernach abzuschliessende Bassins sich füllen lässt, in denen die Sonne und die heisse, trockne Luft das Wasser zum Verdunsten bringen, so dass das gelöste Salz zurückbleibt.

Nachdem man erkannt hat, dass die natürlichen Salzquellen durch Auslaugen unterirdischer Steinsalzlager entstehen, und dass die so erzeugten Salzlaugen auf dem Wege zur Oberfläche sich mit sog. wildem Wasser verdünnen, hat man versucht, die in der Tiefe ruhenden Steinsalzlager künstlich auszulaugen, und unter Abhaltung wilden Wassers sogleich eine starke Salzlauge zu erzielen. — Die bei Weitem grösste Menge Kochsalz aber wird bergmännisch durch Abbau der zugängigen Steinsalzlager selbst gewonnen. Eins der berühmtesten und ältesten Steinsalzbergwerke ist das zu Wieliczka in Galizien; ähnliche Werke sind bei Hall in Würtemberg, bei Berchtesgaden in Bayern, Cordova in Spanien, Norwich in England. Eins der mächtigsten und durch die Vorkommnisse von anderen Mineralien, insbesondere durch das Chlorkalium seiner Abraumsalze, sehr wichtige Salzlager, ist das in neuerer Zeit aufgeschlossene Lager bei Stassfurt in der Nähe von Magdeburg. Wie es scheint, ist ein grosser Theil der norddeutschen Ebene mit Steinsalzlagern untersetzt.

Das Steinsalz kann zu den meisten technischen Zwecken ohne Weiteres verarbeitet, nicht aber in gleicher Weise als Genussmittel, für Zubereitung unserer Speisen, verwendet werden, weil es ausser dem Chlornatrium noch zu viel von anderen Salzen beigemischt enthält, welche ihm einen unreinen Geschmack ertheilen. Um daraus für die Haushaltungen brauchbares Kochsalz zu gewinnen, muss es aufgelöst und krystallisirt werden.

Das im Handel vorkommende Kochsalz ist oft sehr verschieden im Aussehen, wie auch von Geschmack. Das eine Product stellt sich dar als grosse Pyramiden, aus treppenartig auf einander gelagerten Würfeln gebildet, das andere ist feinkörnig krystallisirt, das eine wird an der Luft leicht, das andere wenig oder gar nicht feucht, das eine hat den rein salzigen Kochsalzgeschmack, das andere schmeckt intensiv salzig, es salzt besser, wie die Hausfrauen sagen. Die Art des Krystallisirens, und ob man das Salz in grossen oder kleinen Krystallen gewinnt, hängt theils von der Temperatur beim Eindampfen, theils auch von dem grösseren oder geringeren Gehalt der Soole an fremden Salzen, wie schwefelsaures Natron, Chlormagnesium und Chlorcalcium, ab.

Die letzteren beiden Salze sind es, welche das Feuchtwerden des Kochsalzes und den scharf salzigen Geschmack desselben bewirken. Das reine Kochsalz wird an der Luft nicht feucht und giebt den damit versetzten Speisen einen viel weniger salzigen Geschmack, als dasjenige, welches Chlormagnesium beigemischt enthält, weshalb man, um einen bestimmten Geschmackseffect zu erzielen, von jenem beträchtlich mehr verwenden muss.

Das Kochsalz ist ein unentbehrliches Nahrungsmittel, dem Menschen wie dem Thiere zum Leben und Gedeihen fast eben so nothwendig wie die Luft, die wir athmen. Den Genuss von Kochsalz zu beschränken oder zu erschweren, ist unverständlich. Der Staat, welcher vom Kochsalz eine Steuer erhebt, dem Landwirth aber dadurch eine Erleichterung gewähren will, dass er ihm gestattet, dem Vieh ein nicht oder gering zu versteuerndes, durch Zusatz von Eisenoxyd ungeniessbar gemachtes Kochsalz (mit Recht Viehsalz genannt) darzureichen, welcher auf diese Weise den Genuss eines unentbehrlichen Nahrungsmittels erschwert, während er durch geringe Besteuerung des Tabacks, zumal in Form von Cigarren, seine Bürger verleitet, ihre Gesundheit zu schädigen, liefert damit den Beweis, dass seine Gesetzgeber in Folge mangelnder naturwissen-

schaftlicher Bildung, sehr zur Schädigung des Allgemeinwohls, nicht immer das richtige Verständniss selbst für die wichtigsten nationalöconomischen Fragen und materiellen Interessen besitzen.

Von den Legirungen des Natriums hat die mit Kalium Interesse dadurch, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, wie Quecksilber.

Erkennung der Natriumsalze. Die intensiv gelbe Farbe, welche die Natriumverbindungen einer nicht leuchtenden Flamme ertheilen, und die gelbe Linie des Natriumspectrums (s. die Spectraltafel) sind so charakteristisch, dass es kaum möglich ist, die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen Natrium zu übersehen. — Von den Salzen des Kaliums unterscheiden sich die Natriumsalze durch die Löslichkeit des Chlorplatin-Natriums in Wasser und in Alkohol. Insbesondere verhalten sich die kohlensauren Verbindungen der beiden Metalle verschieden; das kohlensaure Kali zerfliesst an der Luft, das kohlensaure Natron verwittert.

L i t h i u m.

(Chemisches Zeichen Li. — Atomgewicht: 7.)

Das Lithium ist ein seltenes, aber wegen der Anwendung, welche von einigen seiner Verbindungen, besonders dem kohlensauren Lithion, in der Medicin gemacht wird, ein wichtiges Element. Ist es auch in der Natur ziemlich verbreitet, so findet es sich doch stets nur in geringen Mengen, theils in verschiedenen Mineralien, dem Lepidolith, Lithionglimmer, Petalit, Triphyllin u. a., theils in zahlreichen Mineralwässern, z. B. im Karlsbader, Kreuznacher, Kissinger Wasser. Besonders reich an Lithiumsalz ist eine englische Mineralquelle bei Redruth in Cornwall, welche binnen 24 Stunden gegen 400 Kilo (?) davon zu Tage fördern soll. — Die Löslichkeit des kohlensauren Lithions in Wasser ermöglicht die Trennung dieses Salzes von den unlöslichen kohlensauren Salzen der alkalischen Erden, anderseits und in noch höherem Grade das fast unlösliche phosphorsaure Salz die Trennung von

den leicht löslichen phosphorsauren Verbindungen des Kalis und Natrons, und damit die Reindarstellung der Lithiumverbindungen.

Das Lithium, durch Elektrolyse aus schmelzendem Chlorlithium dargestellt, und ausgezeichnet durch sein geringes specifisches Gewicht = 0,59, wie durch sein niederes Atomgewicht, ist ein silberweisses, zähes Metall, härter als Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Es lässt sich leicht zu feinem Draht ausziehen, schmilzt bei 180°, ist aber selbst bei Rothglühhitze nicht flüchtig, und lässt sich daher nicht, wie das Kalium und Natrium destilliren. — Es oxydirt sich an der Luft weniger leicht, als die letztgenannten Metalle, läuft aber auf den Schnittflächen an der Luft gleichfalls, mit gelblicher Farbe, an. Ueber 180° erhitzt, brennt es mit intensivem Licht. — Wasser wird davon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Wasserstoffentwicklung zersetzt, ohne dass das Gas entflammt. — Auch im Chlorgas verbrennt es mit glänzendem Lichte. — Von den Verbindungen des Lithiums sind das Lithiumoxyd (Lithion) und Lithiumsuperoxyd wenig gekannt.

Das Lithiumoxydhydrat: LiOH , aus dem kohlsauren Salz durch Kochen mit Aetzkalk dargestellt, hinterbleibt nach Eindampfen der alkalischen Lösung in einer Silberschale als weisse, durchsichtige, ziemlich leicht schmelzende Masse. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem Natronhydrat, ist aber in Wasser weniger leicht löslich, und an der Luft nicht zerfliesslich.

Schwefelsaures Lithion: $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OLi} \\ \text{OLi} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich. — Das salpetersaure Salz: NO_2OLi , krystallisirt ohne Wasser in Rhomboëdern, ist in Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich.

Phosphorsaures Lithion. Das neutrale Salz: $\text{POO}_3\text{Li}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Vermischen von einfach-saurem phosphorsaurem Natron mit einem löslichen Lithiumsalz als weisses, schweres, körniges Krystallpulver nieder, dessen Menge sich auf Zusatz von etwas Natronlauge behufs Neutralisirung noch vermehrt. Das Salz erfordert 2500 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, und löst sich noch weniger in Ammoniak haltigem Wasser.

Kohlensaures Lithion: $\text{CO} \begin{matrix} \text{OLi} \\ \text{OLi} \end{matrix}$. Dieses ebenfalls ziemlich schwer lösliche, und in der Beziehung sich sehr vom kohlensauren Kali und Natron unterscheidende Salz setzt sich auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer concentrirten Lösung von Chlorlithium als weisses krystallinisches Pulver ab, von schwach, aber deutlich alkalischer Reaction. Es bedarf 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, weniger von heissem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. — Das kohlensaure Lithion hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, die in Wasser fast unlösliche Harnsäure in beträchtlicher Menge zu lösen, es wird deshalb zur Entfernung krankhafter Ausscheidungen dieser Säure im Körper als Arzneimittel verwendet, gewöhnlich als kohlensäurehaltiges Lithionwasser, da das kohlensaure Lithion von Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, in grösserer Menge aufgenommen wird, als von reinem Wasser.

Chlorlithium: LiCl , krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in Würfeln oder Octaëdern, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich. Auch von Alkohol, und sogar von einer Mischung von Alkohol und Aether, wird es gelöst. — Durch Erhitzen bis zum Schmelzen in einem offenen Gefässe verliert es partiell Chlor unter Bildung von basischem Chlorlithium.

Erkennung der Lithiumsalze. Die kleinste Menge einer Lithiumverbindung giebt sich durch die carminrothe Farbe dem Auge kund, welche eine nicht leuchtende Gasflamme nach Einbringen derselben annimmt, noch schärfer durch die rothe Linie im Spectrum (s. die Spectraltafel). Charakteristisch für das Lithium, gegenüber dem Kalium und Natrium, sind die Fällungen, welche kohlensaures und besonders phosphorsaures Natron in gelösten Lithiumsalzen hervorbringen.

Rubidium und Cäsium.

(Chemische Zeichen: $\begin{matrix} \text{Rb} \\ \text{Cs} \end{matrix}$. — Atomgewichte: $\begin{matrix} 85,4 \\ 133,0 \end{matrix}$.)

Diese beiden seltenen Elemente haben bis jetzt nur speciell chemisches Interesse. Sie sind in sehr kleinen Mengen in einzelnen Mineralien, so das Rubidium im Lepidolith gefunden worden, ferner in Pflanzenaschen und in manchen Mineralquellen. Zu den Quellen, welche verhältnissmässig noch am reichsten an Chlorrybodium und Chlorcäsium sind, gehört das Dürkheimer Soolwasser, und doch enthalten fünf Millionen Gramme davon nur ein Gramm Chlorcäsium.

Das Rubidium, wie das Kalium durch Glühen einer Mischung von kohlensaurem Rubidiumoxyd und Kohle dargestellt, ist ein stark glänzendes, silberweisses Metall mit einem schwachen Stich ins Gelbe, bei -10° noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38° , ist schwerer als Wasser, hat 1.5 specif. Gewicht. — An der Luft läuft es augenblicklich an und überzieht sich mit einer blaugrauen Schicht. Dabei erhitzt es sich in dem Maasse von selbst, dass sehr bald Entzündung erfolgt. — In Berührung mit Wasser verhält es sich dem Kalium gleich; das entbundene Wasserstoffgas entzündet und verbrennt mit violetter Farbe.

Die Verbindungen des Rubidiums gleichen denen des Kaliums in dem Maasse, dass es schwer geworden ist, Verschiedenheiten aufzufinden, welche die Trennung derselben ermöglichen. Dazu eignet sich am Besten das Doppelsalz, welches Chlorrybodium mit Chlorplatin giebt; dasselbe ist in Wasser viel weniger löslich, als das entsprechende Chlorplatin-Kalium.

Das Rubidium ist stärker elektropositiv, als das Kalium. Charakteristisch und zur Erkennung seiner Salze am Besten geeignet ist das Flammenspectrum derselben, welches (s. d. Spectraltafel) neben orangegelben und grünen Linien zwei dunkelrothe und zwei blaue Linien von grosser Farbenintensität zeigt.

Das Cäsium, noch viel seltener, als das Rubidium, ist im metallischen Zustande nicht bekannt, nur das Amalgam desselben

ist dargestellt, welches noch leichter als Kalium- und Rubidiumamalgam, Wasser zersetzt und sich gegen diese beiden elektropositiv verhält. Das Cäsium ist demnach von den bekannten Metallen das elektropositivste und das mit den stärksten chemischen Affinitäten zu Sauerstoff, den Haloiden etc. begabte.

Seine Verbindungen sind denen des Kaliums und Rubidiums sehr ähnlich. Zur Trennung derselben wird die Eigenschaft des kohlsauren Cäsiumoxyds benutzt, sich in absolutem Alkohol zu lösen, worin das kohlsaurer Kali und das kohlsaurer Rubidiumoxyd unlöslich sind. — Zur Erkennung derselben dient am Besten das Flammenspectrum, in welchem die Cäsiumsalze neben vielen anderen farbigen Linien zwei charakteristische blaue Linien erzeugen.

Ammonium. H_4N

Es ist bereits S. 218 bemerkt, dass, obgleich wir das Ammonium für sich nicht kennen, doch seine Eigenschaft, mit Quecksilber ein Amalgam zu erzeugen, und die unverkennbare Aehnlichkeit seiner Salze mit denen des Kaliums nicht nur seine metallische Natur ausser Zweifel stellen, sondern uns auch berechtigen, dieses hypothetische, zusammengesetzte Metall den Alkalimetallen zuzurechnen. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel H_4N ausgedrückt.

Eben so wenig wie das Ammonium sind das Ammoniumoxyd und das Ammoniumoxydhydrat bekannt. Die wässrige Lösung des Ammoniakgases als Ammoniumoxydhydrat anzusprechen: $H_3N + H_2O = H_4NOH$ ist eben so unstatthaft, wie die unbegreiflicher Weise hier und da verfochtene Ansicht, dass die wässrige Lösung von Kohlensäure Kohlensäurehydrat enthalte. Die Erfahrung, dass blosses Einblasen von atmosphärischer Luft oder von einem anderen indifferenten Gase in die wässrige Lösung von Ammoniak, eben so auch von Kohlensäure genügt, um die

selben vollständig daraus auszutreiben, reicht hin, zu beweisen, dass beide Gase, wenn sie sich in Wasser lösen, damit doch chemische Verbindungen nicht eingehen.

Die Ammonsalze gewinnt man leicht durch Neutralisiren der wässrigen Lösung von Ammoniak oder kohlen-saurem Ammon mit den betreffenden Säuren. Sie sind, wie die des Kaliums, fast durchweg in Wasser löslich, und meist schön krystallisirt.

Schwefelsaures Ammon, neutrales: $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{O H}_4 \text{N} \\ \text{O H}_4 \text{N} \end{array}$. — Es

ist dem schwefelsauren Kali isomorph und leicht krystallisirt zu erhalten, schmilzt bei 140° , zersetzt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammon, welches mit einem kleinen Theile unveränderten schwefelsauren Ammons sublimirt. Das Salz wird im Grossen bereitet durch Einleiten des aus dem Gastheerwasser mit Kalkhydrat entbundenen Ammoniaks in verdünnte Schwefelsäure bis zur Sättigung, und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. — Dem sauren schwefelsauren Kali entspricht ein saures schwefelsaures Ammon: $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{O H}_4 \text{N} \\ \text{O H} \end{array}$. — Ausserdem existiren neutrale krystallisirende schwefelsaure Ammonsalze, welche eins der beiden Ammoniumatome durch Kalium oder Natrium ersetzt enthalten von der Zusammensetzung: $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{O K} \\ \text{O H}_4 \text{N} \end{array}$ und $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{O Na} \\ \text{O H}_4 \text{N} \end{array} + 2 \text{H}_2 \text{O}$.

Salpetersaures Ammon: $\text{NO}_2 \cdot \text{O H}_4 \text{N}$, krystallisirt ohne Wasser in rhombischen Säulen, ist mit dem Kalisalpeter isomorph, leicht in Wasser löslich, und erzeugt beim Auflösen Kälte, wird an der Luft feucht, schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann geradeauf in Stickoxydulgas und Wasser (s. S. 231).

Phosphorsaures Ammon. Die Verbindungen, welche die Phosphorsäuren mit dem Ammoniak in wässriger Lösung eingehen, sind den Kali- und Natronverbindungen ganz ähnlich. Ein dem einfach sauren phosphorsauren Ammon: $\text{P O} \begin{array}{c} \text{O}_2 (\text{H}_4 \text{N})_2 \\ \text{O H} \end{array}$ entsprechendes saures Salz, welches ein Atom Ammonium durch ein Atom Natrium substituirt enthält, das phosphorsaure Natron-

Ammon, von der Zusammensetzung: $\text{POONa} + 4\text{H}_2\text{O}$, *sal mi-*
 OH

krocosmicum, auch kurzweg Phosphorsalz genannt, gewinnt man durch Auflösen von 6 bis 7 Thln. gewöhnlichen phosphorsäuren Natrons und 1 Thl. Salmiak in 2 Thln. kochenden Wassers. Es setzt sich beim Erkalten der Lösung in glänzenden, wohl ausgebildeten Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren unter Zufügung von etwas Ammoniak wird es vom beigemischtem Chlor-natrium befreit.

Durch Erhitzen verliert es unter Aufblähen sein Wasser, später Ammoniak, und schliesslich hinterbleibt die Natronverbindung der einbasischen Phosphorsäure: PO_2ONa , als leicht schmelzende Masse. — In dieser Weise wird von dem Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen Anwendung gemacht. Eine an einem Platindraht erzeugte Phosphorsalz-Glasperle löst, wie der geschmolzene Borax, viele Metalloxyde, welche dieselbe färben, auf, lässt aber eingebrachte Kieselerde ungelöst, wodurch man die Anwesenheit der letzteren erkennt.

Kohlensaures Ammon. — Wenn Kohlensäure und Ammoniak sich vereinigen, so entstehen, je nach den Bedingungen, unter denen sie zusammenkommen, verschiedene Verbindungen. Es ist schon S. 343 u. 347 dargelegt, dass die beiden Gase, wenn sie unter Ausschluss von Wasser auf einander wirken, nicht kohlensaures, sondern carbaminsaures Ammon: $\text{CO} \begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ \text{OH, N} \end{matrix}$, erzeugen. Dieses Salz entsteht zugleich mit kohlensaurem Ammon auch dann, wenn wässriges Ammoniak mit Kohlensäure gesättigt wird, wenschon das Hauptproduct dieser Reaction kohlensaures Ammon ist. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass das neutrale, wie das saure Salz, welche aus concentrirten Lösungen auskrystallisiren, das erste, wenn Ammoniak, das zweite, wenn Kohlensäure im Ueberschuss vorhanden ist, carbaminsaures Ammon beigemengt enthalten.

Das stark nach Ammoniak riechende, käufliche, fest, sogenannte kohlensaure Ammoniak wird in Fabriken aus Chlorammonium oder aus schwefelsaurem Ammon durch Erhitzen mit kohlensaurem Kalk

gewonnen, wobei es sublimirt. Dieses Product verwittert an der Luft, und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen Salzsicht. Es ist in Wasser leicht löslich, lässt sich ohne Rückstand verflüchtigen. Dasselbe findet sich in den Lehrbüchern als anderthalb kohlen-saures Ammon beschrieben, d. i. eine Verbindung des neutralen

Salzes mit dem sauren Salze = $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH}_4\text{N} \\ \text{OH}_4\text{N} \end{matrix} + \text{CO} \begin{matrix} \text{OH}_4\text{N} \\ \text{OH} \end{matrix}$. —

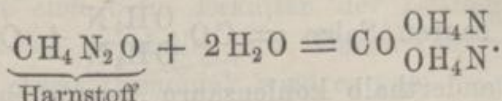
Dieses käufliche anderthalb kohlen-saure Ammon enthält indessen nicht unbedeutliche Mengen von carbaminsaurem Ammon, ist demnach ein Gemenge mehrerer Salze. Das Vorhandensein des carbaminsauren Ammons ist dadurch bewiesen, dass, wenn man die frisch bereitete wässrige Lösung des Salzes unter Umrühren zu Chlorcalciumlösung fügt, und das Ganze kurze Zeit schüttelt, die vom ausgeschiedenen kohlen-sauren Kalk klar filtrirte Lösung beim Stehen oder schneller durch Erhitzen noch reichliche Mengen von kohlen-saurem Kalk fallen lässt, welcher als carbaminsaurer Kalk in Lösung vorhanden war. Mit der Lösung des von carbaminsaurem Ammon freien kohlen-sauren Ammons ist ein gleiches Ergebniss nicht zu erzielen, eben so wenig mit den wässrigen Lösungen des carbaminsauren Ammons oder des käuflichen festen kohlen-sauren Ammons, welche längere Zeit gestanden haben. Denn in wässriger Lösung, rascher beim Erwärmen, verwandelt sich das carbaminsaure Ammon unter Aufnahme der Elemente von Wasser in kohlen-saures Ammon.

Kohlen-saures Ammon entsteht durch trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, so wie der Steinkohlen. Wenn schon der Gehalt der letzteren an Stickstoff gering ist und auch nur ein Theil des Stickstoffs dabei in Ammoniak übergeht, so sind doch die Mengen der Steinkohle, welche gegenwärtig in den zahllosen Gasfabriken verbraucht werden, so enorm gross, dass von den Ammonsalzen, welche in den Handel kommen, weitaus der grösste Theil den ammoniakalischen Theerwässern der Leuchtgasfabriken entstammt.

Was unter dem Namen „Hirschhornsalz“ von den Droguisten und in Apotheken verkauft wird, ist gewöhnliches kohlen-saures Ammon und nicht, wie vielleicht ehemals geschah, durch trockne Destillation von Hirschhorn bereitet.

Wie durch trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer

Materien, so bildet das kohlen-saure Ammon sich auch durch Faulen und Verwesen derselben. In nicht unbeträchtlicher Menge ist es im gefaulten Harn enthalten, und darin aus dem Harnstoff hervorgegangen, welcher durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser sich in kohlen-saures Ammon umwandelt:



Chlorammonium: H_4NCl . — Dieses im täglichen Leben den Namen „Salmiak“ (*sal ammoniacum*) führende, dem Chlor-kalium correspondirende Salz kommt in zweierlei Formen in den Handel: aus Wasser krystallisirt, als weisses, aus kleinen, meist federfahnenähnlich gruppirten Octaëdern oder Würfeln bestehendes Krystallpulver, dann, durch Sublimation gewonnen, als feste, compacte, durchscheinende weisse Masse von faserig krystallinischem Gefüge. Es hat einen scharf salzigen Geschmack, ist in Wasser leicht löslich (in 2·5 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in seinem gleichen Gewichte siedenden Wassers). Von Alkohol wird es kaum gelöst. — Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen. Noch stärker erhitzt, zerfällt sein Gas durch Dissociation in Salzsäure und Ammoniak, welche sich bei herabgehender Temperatur wieder zu Chlorammonium vereinigen.

In früheren Zeiten kam der Salmiak fast allein aus Egypten in den Handel, wo man, in Ermangelung von anderem Brennmaterial, getrockneten Kameelmist verbrennt, dessen Stickstoff- und Kochsalzgehalt hierbei zur Bildung von Chlorammonium Gelegenheit giebt, welches sich mit dem Russ in den Rauchfängen absetzt und dann durch einfache chemische Prozesse gereinigt wird.

Schöne Salmiakkrystalle finden sich häufig auf erstarrten Laven; man glaubte früher, das dieser Salmiak mit den Lavamassen dem Innern der Erde entspringe, in diesen ursprünglich enthalten sei und heraussublimire. Bunsen hat an Isländischen Vorkommnissen nachgewiesen, dass nur da Salmiakkrystalle sich finden, wo die Lava bewachsenen Boden überfluthet hat, und wo die durch die Hitze zerstörten Vegetabilien ihren Stickstoff als Ammoniak ausgeben. Dieses, hier durch trockne Destillation der

Pflanzen, entstandene Ammoniak findet in der Lava genug freie, dem Krater entquollene Salzsäure, um sich damit zu Salmiak zu vereinigen.

Wie schon beim kohlen sauren Ammon erwähnt, werden gegenwärtig die Ammonsalze und auch der Salmiak hauptsächlich aus den ammoniakalischen, wässrigen Destillationsproducten der Steinkohlen bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen, und zwar einfach dadurch, dass man diese, an kohlen saurem Ammon reichen Gaswässer mit Kalkhydrat kocht und das entweichende Ammoniak in Salzsäure auffängt. Der aus dieser Lösung durch Abdampfen krystallisirte Salmiak wird durch Umkrystallisiren und Sublimation gereinigt.

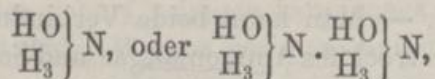
Der Salmiak findet mannigfache Verwendung, so zur Darstellung von Ammoniak (s. S. 212), als geschätztes Arzneimittel in der Medicin, in der Färberei und zu anderen Zwecken.

Schwefelammonium: $(\text{H}_4\text{N})_2\text{S}$, und **Ammoniumsulfhydrat:** H_4NSH . — Man kann beide Verbindungen krystallisirt erhalten, wenn man trocknes Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, im einen Falle das eine, im andern Falle das andere im Ueberschuss, bei niedriger Temperatur (-15°) zusammentreten lässt. Letzteres bildet sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte, absolut-alkoholische Lösung von Ammoniak, wobei es sich krystallinisch ausscheidet. — Gewöhnlich stellt man beide in Lösung dar, das Ammoniumsulfhydrat durch so lange fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in wässriges Ammoniak, als noch davon absorbirt wird, das Schwefelammonium durch Hinzufügen von eben so viel Ammoniakflüssigkeit zu frisch bereitetem Ammoniumsulfhydrat, als zur Darstellung des letzteren verwendet war.

Beide sind farblose, an der Luft sich bald gelblich färbende Flüssigkeiten von widrigem, sogenanntem Schwefelammonium-Geruch. Die Gelbfärbung des Ammonsulfhydrats an der Luft ist Folge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff derselben, wobei Wasser entsteht und Schwefel frei wird, welcher sich mit gelber Farbe im Schwefelammonium löst. Letzteres theilt nämlich mit der wässrigen Lösung des Einfach-Schwefelkaliums die Eigenschaft, grosse Mengen von Schwefel zu lösen und damit Mehrfach-Schwefelammonium zu erzeugen.

Das Schwefelammonium findet in der analytischen Chemie Anwendung, theils um solche Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren löslich sind, und daher aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle niederzuschlagen, theils um die unlöslichen Sulfide, welche den Charakter einer Sulfosäure besitzen, z. B. Schwefelantimon, und sich daher in starken Sulfobasen, wie Schwefelkalium und Schwefelammonium lösen, von den darin unlöslichen anderen Schwefelmetallen, welche Sulfobasen sind, zu trennen.

Oxyammoniumsalsze. Wie das Ammoniak durch Vereinigung mit Säuren die Ammonsalze erzeugt, so vereinigt sich auch der Seite 216 beschriebene Abkömmling des Ammoniaks, welcher eins der drei Ammoniak-Wassersoffatome durch Hydroxyl substituirt enthält, das Oxyamin (Hydroxylamin) mit verschiedenen Säuren zu krystallisirenden Verbindungen, den Oxyammonsalszen. — Das Oxyammonium:



selbst hat eben so wenig, wie das Ammonium, bis jetzt dargestellt werden können.

Schwefelsaures Oxyammon: $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{O}(\text{H}_4\text{ON}) \\ \text{O}(\text{H}_4\text{ON}) \end{array}$ krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen farblosen Prismen, ist in Alkohol unlöslich.

Oxyammoniumchlorid: $\left. \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$ ist, wie in Wasser, so auch in Alkohol, selbst absolutem, löslich, und lässt sich durch letztere Eigenschaft von dem in absolutem Alkohol fast unlöslichen Salmiak trennen. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, aus Alkohol in monoklinen Prismen, schmilzt bei 151° und zersetzt sich bei wenig steigender Temperatur in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Erkennung der Ammonsalsze. Die Aehnlichkeit der Ammonsalsze mit den Kaliumsalzen erstreckt sich so weit, dass das durch Vermischen der Lösungen von Chlorammonium und Platinchlorid entstehende Chlorplatin-Ammonium eben so schwer löslich in Wasser und eben so unlöslich in Alkohol ist, wie das

Chlorplatin-Kalium. Beide unterscheiden sich jedoch dadurch, dass das Chlorplatin-Ammon beim Glühen, neben Chlor, Salmiak ausgiebt und reines schwammiges Platin hinterlässt, aus welchem Wasser Nichts mehr auszieht.

Am deutlichsten geben sich die Ammonsalze durch ihr Verhalten gegen Kali- oder Natronlauge zu erkennen, welche daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak frei machen, erkennbar am Geruch, wie an den weissen Nebeln, welche an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe oberhalb der zu prüfenden Flüssigkeit sich zeigen, sobald freies Ammoniak darin vorhanden ist. — Die Ammonsalze, mit Ausnahme des kohlensauren Ammons, erzeugen mit Salzsäure diese Nebel nicht.

Erdalkalimetalle.

Die vier Erdalkalimetalle: Calcium, Barium, Strontium, Magnesium unterscheiden sich von den Alkalimetallen durch ihre geringere Affinität zum Sauerstoff, ferner dadurch, dass ihre Oxyde resp. Oxyhydrate in Wasser weit weniger löslich sind, als die der Alkalimetalle, dass dieselben an der Luft nicht zerfliessen, noch auch feucht werden, sich erdig anfühlen — wie man sagt, erdige Beschaffenheit haben — und dass ihre kohlensauren Salze in Wasser unlöslich sind.

Das bei Weitem wichtigste dieser Metalle bezüglich seiner Verbindungen ist das

Calcium.

(Chemisches Zeichen: Ca. — Atomgewicht: 40.)

Neben dem Sauerstoff, Silicium und Aluminium gehört das Calcium zu den in der Natur verbreitetsten Elementen. Es findet sich nie in metallischem Zustande, hauptsächlich in Ver-