

Beschreibung der einzelnen Metalle und ihrer Verbindungen.

A. Leichte Metalle.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium, K. Rubidium, Rb. Cäsium, Cs. Natrium, Na. Lithium, Li.

Allgemeiner
Charakter
der Alkali-
metalle.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanz; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, oder doch jedenfalls sehr weich, in der Kälte hart und spröde. Sie schmelzen zum Theil unter 100° C. und verflüchtigen sich in der Rothglühhitze (Kalium und Natrium), zum Theil aber schmelzen sie erst über 100° C. und sind in der Rothgluth nicht flüchtig (Lithium). Sie sind leichter als Wasser, oxydiren sich an der Luft sehr leicht bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, und zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung.

Die Oxyde
der Alkali-
metalle
heissen
Alkalien.
Die Oxyd-
hydrate
caustische
Alkalien.

Die Oxyde dieser Metalle heissen Alkalien. Sie sind die stärksten Salzbasen, und verbinden sich mit Wasser zu den Hydraten der Alkalien, welche auch caustische Alkalien genannt werden. Diese haben einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, zerstören die Haut und alle organischen Gewebe, wirken caustisch, und sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen färben geröthete Lackmustinctur blau, den Farbstoff der Veilchen und Rosen grün, jenen der Curcumawurzel braun (alkalische Reaction). Die Hydrate der Alkalien sind leicht schmelzbar, verflüchtigen sich aber erst in sehr hohen Temperaturen, und verlieren beim Erhitzen auch nicht ihr Hydratwasser. Sie ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an.

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

K a l i u m.

Symb. K. Aeq. = 39,2. Specif. Gewicht 0,865.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei + 62,5° C. zu einer Flüssigkeit schmelzend, in der Rothglühhitze verdampfend und ein grünes Gas bildend. Das Kalium ist sonach bei Rothglühhitze destillirbar. Es kann unter Umständen krystallisirt erhalten werden, und zwar in Krystallen des quadratischen Systems. Eigen-
schaften.

Die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist so gross, dass es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet; daher kommt es, dass es an der Luft sogleich anläuft, indem es sich dabei nämlich zu Kaliumoxyd oxydirt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser geworfen, entzündet es sich ebenfalls augenblicklich und verbrennt mit Flamme. Diese Erscheinung beruht darauf, dass es sich mit dem Sauerstoff des Wassers unter sehr starker Erhitzung vereinigt und den Wasserstoff des Wassers in Freiheit setzt; die bei diesem Vorgange entwickelte Hitze aber ist so gross, dass der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumoxyd löst sich in dem Wasser, mit welchem der Versuch angestellt wurde, auf. Das Kalium zersetzt daher das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit.

Ausserdem entzieht das Kalium in höherer Temperatur vermöge seiner eminenten Verwandtschaft zum Sauerstoff den meisten Oxyden ihren Sauerstoff, wobei nicht selten ebenfalls Feuererscheinung stattfindet. Es ist daher das Kalium eines der kräftigsten Reductionsmittel, die wir besitzen. So entzieht es, wie wir gesehen haben, der Borsäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure den Sauerstoff; so verbrennt es ferner auf Kosten ihres Sauerstoffs in vielen sauerstoffhaltigen Gasarten, so z. B. im Kohlensäure-, im Stickoxydgase.

So gross aber auch die Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoff ist, so wird doch das Kaliumoxyd selbst in sehr hoher Hitze von gewissen Substanzen reducirt, so z. B. durch Eisen in der Weissglühhitze, und bei derselben Temperatur auch durch Kohle. Während also bei Rothglühhitze das Kalium der Kohlensäure ihren Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle entzieht, findet bei Weissglühhitze das Umgekehrte statt; es wird nämlich dann das Kaliumoxyd zu Kalium unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs reducirt.

Auch zu anderen Elementen hat das Kalium grosse Verwandtschaft, so zu den Salzbildnern, dem Schwefel und Phosphor.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefässen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Steinöl: einer sauerstofffreien Flüssigkeit, auf deren Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kalium findet sich als solches nicht in der Natur, und kann nur durch Reduction des Kaliumoxydes erhalten werden.

Darstellung.

Darstellung. Es giebt mehrere Methoden der Darstellung des Kaliums. Man erhält es nämlich:

1. Durch Zersetzung von Kaliumoxyd mittelst des elektrischen Stromes. Das Kaliumoxyd zerfällt dabei in Kalium, welches sich am negativen, und Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole ausscheidet.

2. Durch Zersetzung des Kaliumoxyds mittelst metallischen Eisens in der Weissglühhitze. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen überwiegt bei dieser hohen Temperatur jene zum Kalium; letzteres wird daher reducirt und entweicht gasförmig. Da diese Operation in einem Destillationsapparate ausgeführt wird, so verdichtet sich das Kalium in der mit Steinöl gefüllten Vorlage. Das Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück.

3. Durch Destillation eines Gemenges von kohlensaurem Kaliumoxyd und Kohle in der Weissglühhitze aus einer eisernen Retorte. In diesem Falle wirkt die Kohle als Reductionsmittel und es wird auf Kosten des Sauerstoffs des Kaliumoxydes die Kohle oxydirt.

4. Endlich scheint das Kalium aus seinen Verbindungen durch Natrium reducirt werden zu können. Doch verläuft dieser Vorgang nicht so glatt, dass sich bis jetzt darauf eine Methode seiner Darstellung gründen liesse.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt, und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltenen Körper gegeben. Davy gewann das Kalium aus dem bis dahin für einen einfachen Körper gehaltenen Kaliumoxyd (Kali) mit Hülfe einer starken Volta'schen Säule.

Verbindungen des Kaliums.

Kalium und Sauerstoff.

Verbindungen des Kaliums.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Kalium in zwei Verhältnissen. Diese sind:

	Kalium	Sauerstoff
KO = Kaliumoxyd . . .	39,2	: 8
KO ₂ = Kaliumsuperoxyd. .	39,2	: 32.

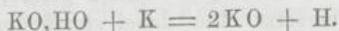
Wir werden nur ersteres, das Kaliumoxyd, in den Kreis näherer Betrachtung ziehen. Letzteres, ein gelber Körper, bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in trockenem Sauerstoffgase; der Luft ausgesetzt, zieht er begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser behandelt setzt er sich unter Sauerstoffentwicklung in Kaliumoxydhydrat um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

Kaliumoxyd: KO.

Syn. Kali.

Grauweißer, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas Kali. über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet er sich unter Feuererscheinung zu Kaliumoxydhydrat. Das Kaliumoxyd ist die stärkste aller bekannten Salzbasen, und verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu den Kaliumoxydsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden.

Das Kaliumoxyd ist nur sehr schwierig rein zu erhalten. Am leichtesten gewinnt man es noch durch Zusammenschmelzen von Kaliumoxydhydrat mit ebenso viel Kalium, als schon darin enthalten ist. Der Wasserstoff des Wassers wird frei und der Sauerstoff desselben vereinigt sich mit dem Kalium:



Verbindungen des Kaliumoxyds mit Wasser.

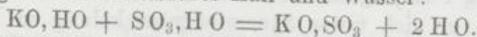
Kaliumoxydhydrat: KO, HO.

Syn. Kalihydrat. Aetzkali. Aetzstein. *Lapis causticus*.

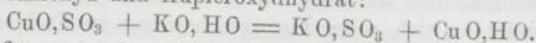
Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fließend, in sehr hohen Hitzegraden sich unter Zersetzung verflüchtigend. Kalihydrat.

Das Kalihydrat zerfließt an der Luft, indem es aus selber Wasser anzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft auch Kohlensäure an, mit der es sich zu kohlensaurem Kaliumoxyd verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässrige Lösung führt den Namen Kalilauge, oder *Liquor Kali caustici*. Auch in Weingeist ist es löslich. Seine Auflösung greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend, und wirkt zerstörend auf alle thierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Es ist daher ein sehr kräftiges Aetzmittel und wird in der Chirurgie zum Aetzen angewandt. Behufs dieser Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze giesst, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkielartigen Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*. Kalilauge.
Liquor
Kali caustici.

Das Kaliumoxydhydrat, mit Säuren zusammengebracht, zersetzt sich stets in der Art, dass das Wasser frei wird, während sich das Kaliumoxyd mit der Säure zu einem Kalisalze vereinigt. Kalihydrat z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kali und Wasser:



Das Kaliumoxydhydrat setzt sich ferner, da das Kaliumoxyd die stärkste Salzbasis ist, mit den Salzen aller übrigen Basen in der Weise um, dass es sich mit den Säuren derselben verbindet, und die Basen ausgeschieden werden. Die sich ausscheidende Basis nimmt dabei häufig das aus dem Kalihydrat freiwerdende Wasser auf. So giebt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, mit Kalihydrat vermischt, schwefelsaures Kaliumoxyd und Kupferoxydhydrat:



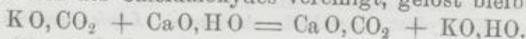
Die Auflösungen des Kalihydrats zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen. Weder das Kaliumoxyd, noch das Kaliumoxydhydrat kommen in der Natur als solche vor.

Vorkommen.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt das Kalihydrat aus dem kohlen-sauren Kaliumoxyd, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumoxydhydrat bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist einfach der, dass die Kohlensäure des Kaliumoxydes sich mit dem Calciumoxyd zu kohlen-saurem Calciumoxyd oder kohlen-saurem Kalk vereinigt, der als in Wasser unlöslich zu Boden fällt, während das Kaliumoxyd, mit dem Hydratwasser des Calciumoxydes vereinigt, gelöst bleibt:



Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlen-saures Kali, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und nun so lange in kleinen Parthien gelöschter Kalk (Calciumoxydhydrat) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats: *Kalilauge*, wird mittelst eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem Silbertiegel bei Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*).

Im Kleinen erhält man reines Aetzkali, indem man ein Gemenge von 1 Thl. salpetersaurem Kali und 2 bis 3 Thln. Kupferdrehspänen in einem eisernen oder kupfernen Tiegel glüht, wobei die Salpetersäure zerstört wird. Aus dem rückständigen Gemenge von Kupferoxyd und Kali zieht man letzteres durch Wasser aus.

Verbindungen des Kaliumoxyds mit Säuren.

Kalisalze.

Kalisalze.

Alle Kalisalze sind in schwacher Glühhitze nichtflüchtig, sie lösen sich fast alle leicht in Wasser und sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die meisten sind krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische violette Farbe. Das Spectrum der Kaliflamme zeigt zwei charakteristische Linien, eine rothe, einer Frauenhofer'schen Linie des Sonnenspectrums entsprechend, und eine blaue. Die Auflösungen der Kalisalze werden durch einen Ueberschuss von Weinsäure und durch Platinchlorid gefällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreiche, und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Namentlich die Asche der Landpflanzen ist reich an gewissen Kalisalzen.

Allgemeiner Charakter derselben.

Die wichtigeren Kalisalze sind folgende:

Kohlensaures Kali.

Das Kaliumoxyd bildet mit der Kohlensäure zwei Salze, das neutrale und das saure kohlensaure Kali.

Neutrales kohlensaures Kali: K O, CO_2 .

Dasselbe stellt eine weisse, an der Luft rasch zerfliessende, nur schwierig krystallisirbare, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagirende Masse dar, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist und in starker Glühhitze schmilzt. Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $\text{K O, CO}_2 + 2 \text{ aqu.}$ zusammengesetzt sind.

Neutrales kohlensaures Kali.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlensaures Kali ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

Pottasche.

Die Pottasche ist eine in den Gewerben, so namentlich in der Glas- und Seifenfabrikation, in grossen Quantitäten gebrauchte Substanz, welche aus der Holzasche dargestellt wird. Die Holzasche, und die Asche auch anderer Pflanzenorgane von Binnenpflanzen ist ein Gemenge verschiedener in Wasser theils löslicher, theils unlöslicher Salze. Von den löslichen macht das kohlensaure Kali den Hauptbestandtheil aus. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt. Sie besteht, wie bereits oben bemerkt, im Wesentlichen aus kohlensaurem Kali, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich

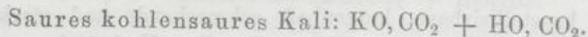
schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Natronsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kiesel-saurem Kali. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calciniert) und so in den Handel gebracht.

Aus der Pottasche erhält man ein ziemlich reines kohlen-saures Kali durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Theil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämmtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisiert sind. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte
Pottasche.

Kohlen-saures Kali erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kalisalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlen-saures Kali übergeht. Auch durch directe Einwirkung von Kohlen-säuregas auf Kalihydrat erhält man kohlen-saures Kali, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kalihydrat die Kohlen-säure selbst aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlen-säuregas aus einem Gasmengenge zu entfernen, oder Kohlen-säure überhaupt zu absorbieren, stets Kalihydrat an, wie bereits weiter oben (S. 307) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlen-saure Kali findet eine ausgedehnte praktische Anwendung, namentlich auch in der Medicin unter dem Namen *Kali carbonicum purum*, ferner zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, zur Bereitung der Seifensiederlauge (unreine Kalilauge) und unter Anderem auch in der Glasfabrikation.



Saures kohlen-saures
Kali

Bildet ziemlich grosse, durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinometrischen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagiert schwach alkalisch, und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes erhitzt verlieren ihr Wasser und 1 Aeq. Kohlen-säure, und verwandeln sich in neutrales kohlen-saures Kali.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlen-saures Kali (*Kali bicarbonicum*).

findet zu
Saturatio-nen An-wendung.

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlen-säuregas auf neutrales kohlen-saures Kali, und findet in der Medicin zu den sogenannten Satura-tionen Anwendung.

Schwefelsaures Kali.

Schwefel-saures Kali.

Auch mit Schwefel-säure verbindet sich das Kaliumoxyd in zwei Verhältnissen. Wir kennen nämlich ein neutrales und ein saures schwefel-saures Kali.

Neutrales schwefelsaures Kali: KO, SO_3 .

Krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen; besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack, und schmilzt in der Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser ist dieses Salz ziemlich schwierig löslich, in Weingeist ganz unlöslich.

Neutrales
schwefelsau-
res Kali.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Holzasche, und findet sich überhaupt als Bestandtheil vieler Pflanzen; im Thierreiche dagegen findet es sich nur im Harn in erwähnenswerther Menge, im Blute sind jedoch ebenfalls geringe Mengen davon enthalten. Das schwefelsaure Kali erhält man bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

Es findet eine sehr beschränkte Anwendung in der Medicin (*Kali sulfuricum purum*).

Saures schwefelsaures Kali: $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$.

Monoklinometrische, farblose, sauerschmeckende, in Wasser leicht lösliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales schwefelsaures Kali.

Saures
schwefelsau-
res Kali.

Das saure schwefelsaure Kali erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung des Salpetersäurehydrats, oder durch Zusammenschmelzen des neutralen Salzes mit seinem halben Gewicht Schwefelsäure.

Salpetersaures Kali.

Syn. Salpeter. *Nitrum depuratum*. KO, NO_3 .

Das salpetersaure Kali oder der Salpeter bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf 350°C . erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kali zurückbleibt. In noch höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses, indem Sauerstoff und Stickstoff entweichen, und im Rückstande nur noch Kaliumoxyd mit etwas Kaliumsuperoxyd enthalten ist. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97°C . 236 Thle.

Salpetersau-
res Kali.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 129 u. 373); ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, und veranlasst in höherer Temperatur die Oxydation von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor,

Eisen, Zink u. a. m. unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Gemenge von Salpeter und Kohle, oder von Schwefel und Salpeter, oder endlich von Schwefel, Kohle und Salpeter verpuffen in der Hitze mit grosser Heftigkeit; Salpeter auf glühende Kohlen geworfen, bewirkt ihre Verbrennung unter lebhaftem Funkensprühen.

Indischer
Rohsalpeter.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heissen Ländern, namentlich in Aegypten und Ostindien, nach der Regenzeit in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Erdbodens ausgewittert. Der durch Auslaugen der Erde und Abdampfen der Salzlauge gewonnene Salpeter ist noch nicht rein, und wird als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Ein Theil des käuflichen Salpeters wird aber künstlich im Grossen durch Nachahmung derjenigen Bedingungen gewonnen, auf welchen wahrscheinlich die Bildung des natürlichen Salpeters beruht. Die Bildung des natürlich vorkommenden Salpeters scheint nämlich darauf zu beruhen, dass in der Erde vorhandene thierische stickstoffhaltige faulende oder verwesende Stoffe bei ihrer Zersetzung Ammoniak liefern, welches durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zunächst in salpetrige Säure verwandelt wird: $\text{NH}_3 + 6 \text{O} = \text{NO}_3 + 3 \text{HO}$. Die salpetrige Säure vereinigt sich dann mit den in der Erde vorhandenen Basen, namentlich Kali und Kalk, zu salpetrigsauren Salzen, die unter der fortdauernden Einwirkung des Sauerstoffs allmählich in salpetersaure Salze übergehen.

Künstliche
Darstellung
des Salpe-
ters in den
Salpeter-
plantagen.

Man gewinnt nun in den sogenannten Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe, Harn, Mist, Jauche und thierische Abfälle aller Art, mit kali- und kalkhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch wohl kohlen-sauren Salzen: natürlichem kohlen-sauren Kalk oder kohlen-saurer Bittererde, auch wohl mit Holzasche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspath, versetzt, Jahre lang der Einwirkung der Luft aussetzt, und zwar in einer Weise, die den Zutritt der Luft möglichst begünstigt. Dies geschieht durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde: des oben erwähnten Gemenges, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt sind. Aus der Salpetererde werden nach jahrelanger Einwirkung der atmosphärischen Luft die salpetersauren Salze durch Wasser ausgelaugt, und nun daraus Salpeter dargestellt. Sind, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die ausgelaugten Salze ein Gemenge von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Bittererde, so versetzt man die Lösung der Salze mit Holzasche, wobei das kohlen-saure Kali der Holzasche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpetersaure Kalk und die salpetersaure Bittererde in kohlen-saure Salze übergehen:



Aus den Laugen wird durch Abdampfen zuerst ein roher brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen. Auch aus dem Bewurf alter Gebäude, aus dem sogenannten Mauerfrass der Viehställe, endlich aus eigens mit kalkhaltiger Erde versetztem Lehm-

pflaster der Vieh- und Schafställe lässt sich Salpeter gewinnen. Direct erhält man das salpetersaure Kali durch Sättigen von Kalihydrat oder kohlen-saurem Kali mit reiner Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation.

Der Salpeter findet Anwendung als Arzneimittel (*Kali nitricum depuratum*), bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure, als Oxydationsmittel und als Bestandtheil von Feuerwerkssätzen. Seine Hauptanwendung aber findet er zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, und zwar in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militairpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proc., Schwefel 12 Proc. und Kohle 13 Proc. Dieses Gewichtsverhältniss entspricht sehr nahe 1 Aeq. Salpeter auf 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle. Die grosse Wirkung des Pulvers beruht darauf, dass es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und dass bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit grosser Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers z. B. in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projectile mit grosser Kraft aus dem Rohre getrieben. Die bei dem Verpuffen des Schiesspulvers stattfindende Zersetzung lässt sich theoretisch durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:



es würden sonach durch die Verbrennung des Schiesspulvers 1 Aeq. Stickgas und 3 Aeq. Kohlensäuregas gebildet, während im Rückstande Schwefelkalium bliebe. Factisch aber ist in Folge unvollständiger Verbrennung der Vorgang ein viel complicirter. Das Schiesspulver giebt nämlich beim Abbrennen ein Gemenge von Stickstoff-, Kohlensäure-, Kohlenoxyd-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, während schwefelsaures, schwefligsaures, kohlen-saures und salpetersaures Kali, Schwefelkalium, Schwefelcyan-kalium, Kohle, Schwefel und kohlen-saures Ammoniak im Rückstande bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlen-sauren Kali und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodirt.

Chlorsaures Kali: KO, ClO_3 ,

bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinometrischen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei

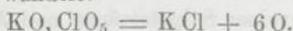
Schiesspulver.

Theorie seiner Wirkung.

Knallpulver.

Chlorsaures Kali

stärkerer Hitze zersetzt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgibt und sich in Chlorkalium verwandelt:



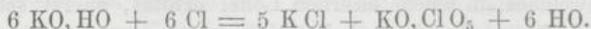
Auf dieser Zersetzung beruht eine vortheilhafte Darstellung des Sauerstoffgases (s. dieses). Sie wird beschleunigt, wenn man dem chlorsauren Kali Braunstein oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt.

explodirt
mit brenn-
baren und
organischen
Substanzen.

Das chlorsaure Kali ist in Wasser löslich, in warmem Wasser aber viel leichter wie in kaltem. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt nicht nur allein mit grosser Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, organische Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blosser Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der chlorsauren Salze bereits bei der Chlorsäure (S. 208) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kali anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kali anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Dagegen ist ein Gemenge von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kali unter dem Namen weisses Schiesspulver als Surrogat des gewöhnlichen Schiesspulvers in neuerer Zeit empfohlen. Auch hat man als Füllmasse für Zündhütchen ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefel oder Schwefelantimon hier und da angewendet. Das chlorsaure Kali ist ein nur mit grosser Vorsicht zu handhabender Körper. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz zersetzt, indem Unterchlorsäure entweicht, während überchlorsaures und zweifach schwefelsaures Kali im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöhter Temperatur unter Explosion zersetzt.

Das chlorsaure Kali findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kalihydrat leitet. 6 Aeq. KO setzen sich dabei mit 6 Aeq. Cl in der Weise um, dass 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. chlorsaures Kali gebildet werden, welches letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichung erläutert den Vorgang:



Unterchlorigsures Kali; KO, ClO,

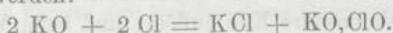
Unterchlorigsures
Kali.

Eau de
Javelle.

bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel kommt.

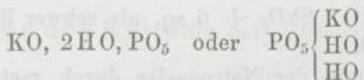
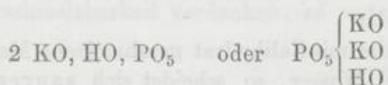
Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte

Lösung von kohlen-saurem Kali, wobei Chlorkalium und unterchlorig-saures Kali gebildet werden:



Phosphorsaures Kali.

Der Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali sind mehrere. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze:



Phosphor-saures Kali.

Das Kalisalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel 2 KO, PO_5 und jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KO,PO_5 (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 243).

Das Salz 3 KO,PO_5 entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kali. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird.

Das Salz KO, 2HO,PO_5 erhält man, indem man kohlen-saures Kali so lange mit Phosphorsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, und abdampft. Bildet grosse, wohl ausgebildete Krystalle von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, wie obiges.

Drei-, zwei- (und einbasisches phosphorsaures Kali finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drü-sensäfte. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute, und im Blute viel mehr in den Blutzellen wie im Blutserum.

Phosphor-saures Kali ist Bestand-theil des thierischen Organismus.

Neutrales antimonsaures Kali: KO,SbO_5 ,

erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter und nach Aus-laugen des letzteren als eine gummiartige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse.

Wird neutrales antimonsaures Kali längere Zeit mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, so geht es in metantimonsaures Kali über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metantimonsaures Natron als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsaures Kali in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Man erhält das metantimonsaure Kali durch Behandlung des mit Kalihydrat geschmolzenen antimonsauren Kalis mit wenig Wasser, welches das metantimonsaure Kali auflöst, und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel $2 \text{KO}, \text{SbO}_5$ absetzt. Es ist also in diesem Salze eine Säure enthalten, welche zweibasisch ist, während die gewöhnliche Antimonsäure einbasisch ist. In der That besitzt auch die aus den metantimonsauren Salzen abgeschiedene Säure von der gewöhnlichen etwas abweichende Eigenschaften; sie löst sich nämlich viel leichter in Salzsäure, und auch in Ammoniak auf. Allmählich verwandelt sich aber die Metantimonsäure im freien Zustande und in ihren Salzen von selbst wieder in gewöhnliche Antimonsäure. Diese Verhältnisse bieten vieles Dunkle dar.

Das saure metantimonsaure Kali ist ein Reagens zur Erkennung des Natrons.

Behandelt man die mit Kalihydrat geschmolzene Masse von antimonsaurem Kali mit viel Wasser, so scheidet sich saures metantimonsaures Kali: $\text{KO}, \text{HO} \cdot \text{SbO}_5 + 6 \text{aq.}$ als schwer lösliches körnig krystallinisches Pulver ab.

Wegen der Fällung der Natronsalze durch metantimonsaures Kali wird diese Verbindung als Reagens auf Natronsalze angewendet. Sie muss aber zu diesem Zwecke frisch bereitet sein.

Saures antimonsaures Kali: $\text{KO}, 2\text{SbO}_5$.

Antimonium diaphoreticum ablutum.

Diese früher unter dem Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum* in der Medicin angewandte Verbindung erhält man durch Fällung einer Lösung von neutralem antimonsauren Kali durch Kohlensäuregas als blendend weisses Pulver.

Mehrere Salze der Antimonsäure werden beim Erhitzen vorübergehend glühend, und dadurch in bisher unerklärter Weise ohne Gewichtsveränderung in der Art verändert, dass sie nun durch Säuren nicht mehr zersetzt werden können.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der antimonsauren Salze ist gewöhnlich das antimonsaure Kali.

Kieselsaures Kali.

Kieselsaures Kali.

Die Kieselsäure scheint sich mit Kali in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, allein es gelingt nicht, irgend eine dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten, so dass die Formel derselben noch nicht genau festgestellt ist. Man erhält sie durch Auflösen von gallertiger Kieselsäure in Kalihydrat, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlenurem Kali. Durch Zusammenschmelzen von 50 Thln. kohlenurem Kali und 11 Thln. Kieselsäure erhält man eine Verbindung, welche nach der Formel $3 \text{KO}, 2 \text{SiO}_3$ zusammengesetzt zu sein scheint. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlenurem Kali erhält, eine farblose, glasartige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser

Wasserglas und seine Anwendung.

sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kali. Die Auflösung des Wasserglases auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firniß ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Coulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es in neuerer Zeit eine sehr interessante Anwendung in der Stereochromie zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Kieselsaures Kali ist ferner ein Bestandtheil vieler Mineralien, so des Feldspaths und mancher Glassorten, die namentlich diesem Bestandtheile ihre Schwerschmelzbarkeit verdanken, so unter Anderem des böhmischen Glases.

Verbindungen des Kaliums mit den Salzbildnern.

Haloidsalze des Kaliums.

Es werden darunter die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Brom, Jod und Fluor verstanden. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle überhaupt. Sie sind alle in Wasser löslich, krystallisirbar, und besitzen einen scharf salzigen Geschmack. Sie schmelzen in der Glühhitze und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur. Sie krystallisiren im regulären System.

Chlorkalium: KCl.

Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist in Wasser leicht löslich und verknistert beim Erwärmen.

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlen-saurem Kali mit Chlorwasserstoff, und durch längeres Erhitzen von chlo-saurem Kali.

Es ist ein Bestandtheil des Meerwassers, der Salzsoolen, der Asche der Pflanzen und der thierischen Flüssigkeiten und Gewebe.

ist ein Bestandtheil des thierischen Organismus.

Bromkalium: KBr.

Krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Würfeln und ist überhaupt dem Chlorkalium in allen Stücken sehr ähnlich. Durch Chlorgas wird daraus das Brom ausgeschieden, mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es ebenfalls freies Brom, mit Schwefelsäure allein Bromwasserstoffsäure.

Bromkalium.

Wird direct durch Verbrennung des Kaliums in Bromdampf, welche mit Explosion vor sich geht, und indirect auf ähnliche Weise wie das Chlorkalium gewonnen.

Geringe Mengen davon finden sich im Meerwasser, den Salzsoolen und einigen Mineralquellen. Namentlich die Kreuznacher Soole und die Adelheidsquelle in Oberbaiern sind ziemlich reich an Brommetallen.

Jodkalium: KJ.

Jodkalium.

Das Jodkalium krystallisirt in farblosen Würfeln, die theils klar, theils weiss und undurchsichtig sind, schmeckt stechend salzig und ist in Wasser und Weingeist löslich. In seinem übrigen Verhalten bietet es vollkommene Analogie mit dem Chlor- und Bromkalium dar. Durch Chlor, Brom und Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, und durch activen Sauerstoff wird daraus das Jod abgeschieden. Aus letzterem Grunde wendet man Papierstreifen, die mit Stärkekleister bestrichen sind, in welchem Jodkalium aufgelöst ist (sogenannter Jodkaliumstärkekleister), als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff an. Derartige Papierstreifen, in ozonisirte Luft oder activen Sauerstoff gebracht, färben sich blau, indem das freiwerdende Jod sich mit der Stärke zu blauer Jodstärke vereinigt (Ozonometer). Uebermangansaures Kali verwandelt es in jodsaures Kali, während gleichzeitig Kalihydrat und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden.

Ozonometer.

Es giebt mehrere Methoden der Gewinnung des Jodkaliums. Die bei der Darstellung dieser Verbindung am häufigsten angewandte besteht darin, Jod bis zur Sättigung in Kalihydratlösung aufzulösen, wobei sich Jodkalium und jodsaures Kali bilden: $(6\text{KO} + 6\text{J} = 5\text{KJ} + \text{KO}, \text{JO}_5)$. Zur Verwandlung des jodsauren Kalis in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde geglüht. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nimmt das Jodkalium auf, welches durch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere vielleicht bequemere Methode besteht darin, amorphen Phosphor mit heissem Wasser und Jod zusammenzubringen, wobei sich Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure bilden, aus der Lösung die Phosphorsäure durch Kalkmilch zu fällen, und aus der nun Jodcalcium enthaltenden Flüssigkeit den Kalk durch schwefelsaures Kali abzuscheiden. Noch gelöst bleibenden Kalk scheidet man durch kohlensaures Kali ab. Aus der Lösung krystallisirt dann das Jodkalium beim Verdunsten derselben. Auch durch Sättigen von Kalilauge mit Jodwasserstoff erhält man Jodkalium.

Das Jodkalium findet sich in erheblicherer Menge in der Asche gewisser Seepflanzen (der Varecsoda), namentlich von Fucus- und Ulvaarten, ferner im Seewasser und gewissen Mineralquellen (vergl. Jod).

Jodkalium
ist ein sehr
wichtiges
Arznei-
mittel.

Jodkalium ist ein sehr geschätztes und häufig angewandtes Arzneimittel. Auch Bromkalium findet als Arzneimittel Anwendung.

Fluorkalium: KF.

Fluorkalium.

Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfließt an der Luft rasch. Mit Schwefel-

säure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlen-saurem Kali mit wässriger Fluorwasserstoffsäure in Gefässen von Silber oder Platin.

Kieselfluorkalium: $KFl, SiFl_2$.

Weisses, fast unlösliches Pulver. Giebt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kieselfluorkalium.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen. Man nimmt deren gewöhnlich 5 an, nämlich:

KS = Einfach-Schwefelkalium.

KS_2 = Zweifach-Schwefelkalium.

KS_3 = Dreifach-Schwefelkalium.

KS_4 = Vierfach-Schwefelkalium.

KS_5 = Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammenschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwicklung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umständen abhängig.

Die wichtigeren dieser Verbindungen sind Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium: KS .

Farblose krystallinische Masse, wenn es durch Abdampfen aus Lösungen gewonnen wird, geschmolzen dagegen dunkelroth und krystallinisch, in Wasser leicht und unter Erwärmung löslich, an der Luft zerfliesslich. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. In sehr fein zertheiltem Zustande durch Glühen eines Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Kohle erhalten, stellt es einen Pyrophor, d. h. eine Masse dar, welche sich von selbst entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Das Einfach-Schwefelkalium entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel.

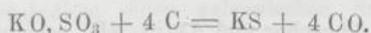
Einfach-Schwefelkalium.

Ist ein Pyrophor.



Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

Man erhält Einfach-Schwefelkalium durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle:



In aufgelöster Form erhält man es, indem man eine Lösung von Kalihydrat in zwei gleiche Hälften theilt, die eine vollkommen mit Schwe-

felwasserstoffgas sättigt und dann die andere zumischt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Hälfte verwandelt sich in Kaliumsulfhydrat und dieses Sulfosalz giebt mit der gleichen Menge Kali Einfach-Schwefelkalium und Wasser:

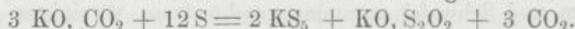


Fünffach-Schwefelkalium: KS_5 .

Fünffach-Schwefelkalium.

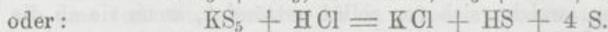
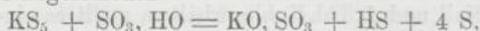
Dunkelgelbbraune, leberfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft zerfliessliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse, mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd unter gleichzeitiger Fällung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch). Von alkalisch bitterem Geschmack und alkalischer Reaction.

Man erhält das Fünffach-Schwefelkalium durch Erhitzen von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel. Schmilzt man gleiche Theile kohlen-saures Kali und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der älteren Pharmacopoen. Sie besteht aus einem Gemenge von $\frac{1}{4}$ schwefelsaurem Kali und $\frac{3}{4}$ Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali:



Setzt man zu dem Gemenge von kohlen-saurem Kali und Schwefel noch Kohle, so entsteht in der Rothglühhitze nur Fünffach-Schwefelkalium. Auf nassem Wege erhält man das Fünffach-Schwefelkalium durch Kochen von Schwefel mit einer Lösung von Kalihydrat. Die Auflösung enthält Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Werden die Auflösungen des Fünffach-Schwefelkaliums der Luft ausgesetzt, so absorbiren sie rasch Sauerstoffgas und das Schwefelkalium verwandelt sich zuerst in unterschwefligsaures, dann in schwefelsaures Kali, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Das Fünffach-Schwefelkalium wird als Schwefelleber: *Hepar Sulfuris Kalinum*, in der Medicin angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird nämlich daraus Schwefel abgeschieden:



So wie die Schwefelleber übrigens nach den neueren Pharmacopoen dargestellt wird, ist sie ein Gemenge von 2 Aeq. dreifach Schwefelkalium und 1 Aeq. unterschwefligsaurem Kali: $2 KS_3, KO, S_2O_2$, und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kohlen-saurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefel dargestellt: $3 KO, CO_2 + 8 S = 2 (KS_3), KO, S_2O_2 + 3 CO_2.$

Auch mit Selen, Phosphor und Amid, NH_2 , verbindet sich das Kalium.

Selen- und Phosphorkalium.

Selenkalium ist eine stahlgraue bis braunschwarze Masse, die sich dem Schwefelkalium ähnlich verhält. Die Verbindungsverhältnisse sind

jedoch nicht genau untersucht. Die rothe Lösung setzt an der Luft alles Selen als röthlich schwarzes Pulver ab. Mit Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

Phosphorkalium. Braune Masse, die in Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt. Wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kalium und Phosphor bei Ausschluss der Luft, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfindet.

Kaliumamid, NH_2, K . Kalium zersetzt in der Wärme Ammoniak, es entweicht 1 Aeq. H und es bleibt Kaliumamid als eine heiss grünblaue Flüssigkeit zurück, die in der Kälte zu einer fleischrothen Masse erstarrt.

Legirungen des Kaliums.

Das Kalium legirt sich mit beinahe allen Metallen. Diese Legirungen werden theils auf galvanischem Wege erhalten, theils direct durch Zusammenbringen der betreffenden Metalle oder ihrer Oxyde mit Kalium, theils endlich durch Reduction der Oxyde mittelst Kohle bei Gegenwart des Kaliums. Im Allgemeinen entwickeln sie aus dem Wasser Wasserstoffgas unter Oxydation des Kaliums und Zurücklassung des anderen Metalls.

Legirungen des Kaliums.

Rubidium.

Symb. Rb. Aeq. 85,36. Specif. Gewicht.

Silberglänzendes Metall mit einem Stich ins Gelbe. Läuft an der Luft augenblicklich an, und verbrennt an der Luft erhitzt sofort mit röthlichem Lichte; mit Quecksilber bildet es ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches sich rasch an der Luft zersetzt, Wasser schon in der Kälte zerlegt, und mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden sich gegen letzteres elektropositiv verhält. Bei -10°C . ist das Rubidium noch weich wie Wachs, es schmilzt bei $38,5^\circ \text{C}$. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf. Auf Wasser geworfen, verbrennt es ähnlich wie Kalium, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

Eigenschaften.

Vorkommen. Das Rubidium als solches findet sich in der Natur nicht.

Vorkommen.

Darstellung. Analog der des Kaliums. Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen galvanischen Strom, der von einer Graphitstange als positiver Elektrode zu einem Eisendraht als negativem Pole geht, so steigt das Rubidium an die Oberfläche, verbrennt aber sofort.

Darstellung.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff während ihrer spectralanalytischen Untersuchungen 1861 entdeckt, und später von Bunsen in seinen chemischen Beziehungen näher untersucht.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Sauerstoff.

Von den Sauerstoffverbindungen des Rubidiums ist vorläufig nur das Rubidiumoxydhydrat dargestellt.

Rubidiumoxydhydrat: RbO, HO .

Eigenschaften.

Grauweiße poröse Masse, schon unter der Glühhitze schmelzend ohne Verlust ihres Krystallwassers. In hohen Hitzegraden sich verflüchtigend. Löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, wirkt caustisch, zerfließt an der Luft, und verhält sich überhaupt dem Kaliumhydrat vollkommen ähnlich. Zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in einfach-, dann zweifach-kohlensaures Rubidiumoxyd.

Darstellung.

Wurde aus dem schwefelsauren Rubidiumoxyd durch Fällung mit Barytwasser und Abdampfen des Filtrats erhalten.

Verbindungen des Rubidiumoxyds mit Säuren.

Rubidiumoxydsalze.

Die Rubidiumoxydsalze sind den Kalisalzen zum Verwechseln ähnlich, und können weder durch das Löthrohr noch durch Reagentien von denselben unterschieden werden. Durch Weinsäure und durch Platinchlorid werden ihre Lösungen genau so gefällt, doch ist das Rubidiumplatinchlorid weit weniger löslich als das Kalium-Platinchlorid (Weg zur Trennung des Rubidiums vom Kalium). Ganz besonders charakteristisch für die Rubidiumsalze ist ihr Flammenspectrum, welches zur Entdeckung des Rubidiums führte. Es zeigt neben hellorange-grünen und rothen Linien zwei dunkelrothe, welche noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums fallen, und zwei indigoblaue Linien von grosser Farbenintensität. Die Rubidiumsalze kommen wie es scheint in der Natur sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge vor. Bisher hat man sie in einigen Mineralien, im Lepidolith, dem Lithiumglimmer von Zinnwald, in den Mutterlaugen mehrerer Soolquellen, in den Rückständen der Salpeteraffinerien, aber auch in gewissen Sorten von Pottasche, in der Holzasche, in der Asche des Havanna- und Kentucky-Tabacks, so wie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlen-saures Rubidiumoxyd, $\text{RbO}, \text{CO}_2 + \text{aq}$.
Undeutlich ausgebildete in Alkohol unlösliche stark alkalisch-reagirende Krystalle, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und wasserfreies Salz als sandiges Pulver zurücklassen. An der Luft zerfließt es und verwandelt sich in

Saures kohlen-saures Rubidiumoxyd: $\text{RbO}, 2 \text{CO}_2 + \text{aq}$.
Glasglänzende luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction und kühlendem Geschmack, beim Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Rubidiumoxyd: RbO, NO_5 . Krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, sich sonst wie Salpeter verhaltend, etwas leichter löslich in Wasser als dieser.

Schwefelsaures Rubidiumoxyd: RbO, SO_3 . Grosse harte glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, dem schwefelsauren Kali isomorph. Viel löslicher in Wasser als schwefelsaures Kali. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es einen Alaun, mit schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Magnesia etc. den entsprechenden Kaliverbindungen isomorphe Doppelsalze. — Das saure schwefelsaure Rubidiumoxyd, $\text{RbO}, 2 \text{SO}_3$, verhält sich dem sauren Kalisalz vollkommen analog. Es geht durch Erhitzen in das neutrale Salz über.

Chlorsaures Rubidiumoxyd: RbO, ClO_5 . Luftbeständige unangenehm salzig-kühlend schmeckende Krystalle.

Ueberehlorsaures Rubidiumoxyd: RbO, ClO_7 . In Wasser schwierig lösliches Krystallpulver, in schwacher Rothgluth sich in Sauerstoff und Chlorrybidium zersetzend.

Borsaures Rubidiumoxyd: $\text{RbO}, 2 \text{BoO}_3 + 6 \text{aq}$. Kleine glänzende rhombische Krystalle, luftbeständig, in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Von den Verbindungen des Rubidiums mit Salzbildnern ist Chlorrubidium: RbCl , am Genauesten studirt. Krystallisirt schwierig in Würfeln, leicht schmelzbar und in hohen Hitzegraden flüchtig, leichter löslich in Wasser als Chlorkalium.

Chlorrybidium-Platinchlorid, $\text{RbCl}, \text{PtCl}_3$, erhält man durch Fällung der Chlorrybidiumlösung mit Platinchlorid; es ist dem Kaliumplatinchlorid völlig ähnlich, aber in Wasser viel schwerer löslich als letzteres. 100 Thle. Wasser von $+ 10^\circ \text{C}$. lösen 0,74 Thle. Kaliumplatinchlorid, aber nur 0,184 Thle. Chlorplatinrubidium. Dieses Salz und seine geringere Löslichkeit ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Rubidiumverbindungen überhaupt. Man fällt nämlich die Lösung der Alkalien mit Platinchlorid, und kocht die Niederschläge wiederholt mit Wasser aus, um das Kaliumsalz zu entfernen. Der ausgekochte Niederschlag wird dann durch Wasserstoff reducirt und aus dem Rückstande das Chlorrybidium durch kochendes Wasser ausgezogen.

Caesium.

Symb. Cs. — Aeq. 133. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

Eigen-
schaften.

Die Eigenschaften des Caesiummetalls kennt man noch wenig. Das aus Chlorcaesiumlösung durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Caesiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht, und verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam elektropositiv; es ist daher das Caesium das elektropositivste aller bis jetzt bekannten Elemente.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Caesium findet sich als solches nicht in der Natur; seine Verbindungen scheinen ein steter Begleiter der Rubidiumverbindungen zu sein.

Geschicht-
liches.

Geschichtliches. Das Caesium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spectral-analytischen Untersuchungen entdeckt.

Verbindungen des Caesiums.

Caesium und Sauerstoff.

Caesiumoxydhydrat, CsO, HO , wird wie das Rubidiumoxydhydrat erhalten. Undeutlich krystallisirte zerfliessliche, höchst caustische Masse, welche Platin und Glas angreift. Verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumoxydhydrat völlig analog, ist namentlich auch in Alkohol leicht löslich.

Verbindungen des Caesiumoxyds mit Säuren.

Caesiumoxydsalze.

Die Caesiumoxydsalze können weder durch das Löthrohr noch durch Reagentien von den Kali- und Rubidiumoxydsalzen unterschieden werden. Charakteristisch für sie ist ihr Flammenspectrum, welches zwei sehr intensive scharf begrenzte blaue Linien zeigt. Die Caesiumsalze scheinen constante Begleiter der Rubidiumsalze zu sein, jedoch nur in sehr spärlichen Mengen. Am reichlichsten wurden sie bis nun im Mineralwasser von Bourbonnes les Bains, und im Dürkheimer Soolwasser aufgefunden.

Von den Salzen des Caesiumoxyds sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlen-saures Caesiumoxyd, CsO, CO_2 , wird wie das Rubidiumsalz erhalten. Die syrupdicke Lösung des Salzes schießt in undeutlichen wasserhaltigen leicht zerfliesslichen Krystallen an, die beim Erhitzen das wasserfreie Salz als eine sandige weisse Masse hinterlassen, welche an der Luft allmählich zerfliesst und in saures kohlen-saures Salz übergeht. Das kohlen-saure Caesiumoxyd ist in absolutem Alko-

hol löslich, während das kohlen saure Rubidiumoxyd darin unlöslich ist (Weg zur Trennung beider).

Saures kohlen saures Caesiumoxyd, $\text{CsO}, 2\text{CO}_2 + \text{aq.}$, grosse gestreifte luftbeständige prismatische Krystalle, durch Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Caesiumoxyd, CsO, NO_5 , hexagonale Krystalle, sich sonst dem Salpeter ähnlich verhaltend. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, geht in salpetrigsaures und dann unter Aufnahme von Wasser in Caesiumoxydhydrat über.

Schwefelsaures Caesiumoxyd, CsO, SO_3 , bündelförmig gruppirte Krystalle, leichter löslich in Wasser als das Kalisalz, verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumsals gleich. Das saure schwefelsaure Caesiumoxyd, $\text{OsO}, 2\text{SO}_3$, bildet Prismen des rhombischen Systems, schmeckt und reagirt stark säuer, und verwandelt sich beim Erhitzen in neutrales Salz.

Von den Verbindungen des Caesiums mit Salzbildnern ist das

Chlorcaesium, CsCl , dargestellt. Krystallisirt in Würfeln, schmilzt bei beginnender Rothgluth und wird bei längerem Glühen an der Luft etwas basisch. Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorcaesium zu

Caesium-Platinchlorid, $\text{CsCl}, \text{PtCl}_2$, ein hellgelbes sandiges aus mikroskopischen Octaedern bestehendes Pulver. Ist von den Platindoppelchlorüren des Kaliums, Rubidiums und Caesiums das schwerlöslichste. 100 Thle. Wasser von $+ 10^\circ \text{C.}$ lösen 0,05 Chlorplatin-Caesium auf. Aus dem Gemenge von Chlorplatincaesium und Chlorplatinrubidium entfernt man das Rubidium, indem man die Platindoppelsalze in kohlen saure Salze verwandelt, und diese mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das kohlen saure Caesiumoxyd auflöst, das kohlen saure Rubidiumoxyd ungelöst lässt.

N a t r i u m.

Symb. Na. Aeq. 23. Specif. Gewicht 0,972.

Die Eigenschaften des Natriums zeigen mit denen des Kaliums sehr grosse Uebereinstimmung. Wie dieses, ist es ein silberglänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachswieches Metall, welches an der Luft, indem es sich oxydirt, alsogleich anläuft, und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit zersetzt. Seine von denen des Kaliums abweichenden Eigenschaften sind folgende: es schmilzt erst bei $95,6^\circ \text{C.}$, hat ein höheres specifisches Gewicht und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt, und löst sich endlich als Natriumoxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaction ertheilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen ungeleimtes Papier bringt

Eigen-
schaften.

und auf diesen das Natrium legt. Es verbrennt dann das Natrium mit intensiv gelber Flamme. Auch hier aber ist es, wie beim Kalium, vorzüglich der Wasserstoff, welcher brennt, und dessen Flamme durch das in Folge der dabei erzeugten Hitze verdampfende und mit verbrennende Natrium gelb gefärbt erscheint.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Natrium mit gelber Flamme zu Natriumoxyd, bei Luftabschluss bis zur Rothgluth erhitzt, verwandelt es sich in Dampf und lässt sich destilliren.

Sein übriges Verhalten stimmt mit dem des Kaliums vollständig überein. Wie dieses muss es unter Steinöl aufbewahrt werden.

Vorkommen.

Vorkommen. Auch das Natrium findet sich als solches nicht in der Natur. Seine Verbindungen sind aber zum Theil sehr verbreitet.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Natrium nach ähnlichen Methoden wie das Kalium. Die gewöhnlichste Methode besteht darin, ein Gemenge von kohlensaurem Natriumoxyd und Kohle in dem zur Darstellung des Kaliums dienenden Apparate bis zur Rothgluth zu erhitzen. Das reducirte Natrium destillirt dabei über und sammelt sich in erstarrenden kugelförmigen Tropfen unter dem Steinöl der Vorlage an.

Geschichtliches.

Geschichtliches. Duhamel wies 1736 nach, dass Kali und Natron (Natriumoxyd) verschiedene Körper seien. H. Davy stellte 1807 das Metall dar.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Sauerstoff.

Wir kennen zwei Oxyde des Natriums:

	Natrium	Sauerstoff
$\text{Na O} = \text{Natriumoxyd}$	23	: 8
$\text{Na O}_2 = \text{Natriumsuperoxyd}$. . .	23	: 16

Natriumoxyd.
Natron.

Natriumoxyd: Na O .

Syn. Natron.

Eigenschaften und Darstellung des Natrons stimmen mit denen des Kalis überein.

Verbindungen des Natriums mit Wasser.

Natriumoxydhydrat: Na O, H O .

Syn. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

Natronhydrat.

Die Eigenschaften des Natronhydrats stimmen mit denen des Kali-

hydrats überein. Das Natronhydrat ist nicht so zerfliesslich wie Kalihydrat und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlensaures Natron, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässrige Lösung des Natronhydrats führt den Namen Natronlauge, oder *Liquor Natri caustici*. Natronlauge.

Vorkommen. Weder Natron noch Natronhydrat finden sich als solche in der Natur. Vorkommen.

Darstellung. Die caustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natron unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschten Kalk) in Berührung lässt: Darstellung.



Das geschmolzene, oder überhaupt feste Aetznatron erhält man daraus durch Abdampfen. Das Natronhydrat findet dieselbe Anwendung wie das Kalihydrat.

Verbindungen des Natriumoxyds mit Säuren.

Natronsalze.

Die Natronsalze verhalten sich im Allgemeinen den Kalisalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, ungefärbt, wenn die Säure ungefärbt ist, und krystallisirbar. Der Weingeist- und Löthrohrflamme ertheilen sie eine charakteristische, intensiv gelbe Färbung, und auch ihr Flammenspectrum zeigt eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Frauenhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt. Mehrere von ihnen finden sich im Pflanzen- und Thierreich und bleiben nach Verkohlung der organischen Substanz in der Asche zurück. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kalisalzen sind, wiegen in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natronsalze bedeutend vor. Im Thierreiche ist das Natron im Allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet ein Gegensatz zwischen Kali- und Natronsalzen in der Art statt, dass in den Blutzellen die Kalisalze, im Blutserum die Natronsalze vorwiegen. Natronsalze.

Die wichtigeren Natronsalze sind folgende:

Kohlensaures Natron.

Die Kohlensäure bildet mit Natron drei Salze: das neutrale, das Kohlensaure oder doppelt-kohlensaure Natron und das anderthalb-kohlensaure Natron. Kohlensaures Natron.

Neutrales kohlen-saures Natron: $\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$

Syn. Soda.

Dieses durch seine zahlreichen Anwendungen sehr wichtige und in der Technik und den Gewerben unter dem Namen Soda bekannte Salz bildet grosse farblose monoklinometrische Krystalle, welche 62,9 Proc. (= 10 Aeq.) Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Wie überhaupt ist auch hier das Verwittern darin begründet, dass das Krystallwasser allmählich entweicht. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser und wird dann zu wasserfreiem kohlen-sauren Natron, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist das neutrale kohlen-saure Natron leicht löslich; bei einer Temperatur von 36°C. tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man das kohlen-saure Natron aus warmer Lösung krystallisiren, so krystallisirt es mit 18 Proc. Krystallwasser. Bis zur Rothgluth erhitzt, schmilzt es zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Das kohlen-saure Natron schmeckt und reagirt alkalisch.

Vorkommen.

Das kohlen-saure Natron findet sich an einigen Orten der Erde, so namentlich in Ungarn und Armenien im Wasser gewisser kleiner Seen, der sogenannten Natronseen, welche beim Verdunsten während der heissen Jahreszeit Salzmassen absetzen, die neben schwefel-saurem Natron und Chlornatrium viel kohlen-saures Natron enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus, und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlen-saure Natron ist ferner ein vorwiegender Bestandtheil der Asche gewisser Strandpflanzen, insbesondere von Salsola- und Salicornia-Arten. Die nach Verbrennung dieser Pflanzen zurückbleibende graue steinartige Asche kommt unter dem Namen rohe Soda in den Handel. Die beste Sorte davon war früher die Barilla-Soda, welche 25 bis 30 Proc. kohlen-saures Natron enthält. Der sogenannte Kelp und die Varec-Soda, die Asche von Seetangen ist viel ärmer daran.

Rohe Soda.

Aus diesen Sodaarten wurde früher das reine kohlen-saure Natron gewonnen.

Darstellung.

Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches eben so sinnreich als ökonomisch ist, und die natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentalsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren ist in seinen Grundzügen folgendes:

Leblanc's Verfahren.

Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoff, und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natron in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlen-saurem Kalk und Kohle in

zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefelsäure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt sie von Aussen zu beziehen, häufig selbst, so dass also bei einem derartigen Betriebe Salzsäure, Chlorkalk, Soda, schwefelsaures Natron und Schwefelsäure erzeugt und verwerthet werden.

Im Allgemeinen sind die Anwendungen der Soda dieselben, wie die der Pottasche. Die ausgedehnteste Anwendung findet sie in der Seifen- und Glasfabrikation. Ausserdem wird sie in der Medicin und in der analytischen und praktischen Chemie vielfach gebraucht.

Saures kohlen-saures Natron: $\text{NaO}, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{HO}$.

Syn. Zweifach- kohlen-saures Natron. *Natrum bicarbonicum*.

Saures
kohlen-
saures
Natron.

Kleine, farblose, durchsichtige, in Wasser schwierig lösliche Krystalle. Besitzt im Uebrigen dieselben Eigenschaften und wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das entsprechende Kalisalz.

Es ist ein Bestandtheil sehr vieler Mineralwässer, namentlich der sogenannten Sauerlinge und Stahlquellen.

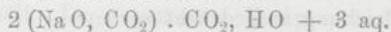
Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallirtem und 3 Thln. entwässertem neutralen kohlen-sauren Natron mit Kohlensäuregas. Man benutzt dazu bei der fabrikmässigen Darstellung die aus gährenden Flüssigkeiten (Bier, Wein) sich entwickelnde oder auch die an manchen Orten dem Erdboden entströmende Kohlensäure. Das zweifach-kohlensaure Natron wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brause-
pulver.

Anderthalb-kohlensaures Natron: $2 \text{NaO}, 3 \text{CO}_2 + 3 \text{aq}$.

Anderthalb
kohlen-
saures
Natron.

Dieses Salz, dessen Formel auch wohl



geschrieben wird stellt grosse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monoklinometrische Krystalle dar, welche in einer Soda enthalten sind, die unter dem Namen Trona oder Urao in den Handel kommt. Dieselbe stammt aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos.

Schwefelsaures Natron.

Schwefel-
saures
Natron.

Wir unterscheiden ein neutrales und ein saures Salz.

Neutrales schwefelsaures Natron: $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10 \text{aq}$.

Syn. Glaubersalz.

Findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen, klaren, monokli-

isometrischen Krystallen, die 55,76 Proc. Krystallwasser (= 10 Aeq.) enthalten. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natron besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. Das schwefelsaure Natron ist in Wasser leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei 33°C.; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisirt das Salz aus seiner Lösung bei einer unter 20°C. liegenden Temperatur, so krystallisirt es mit 10 Aeq. Krystallwasser. Krystallisirt es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab. Wird eine bei 33°C. gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Wasserfreies schwefelsaures Natron mit schwefelsaurem Kali zu gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung ein krystallisirtes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben im Meerwasser und mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gyps, Kochsalz und schwefelsaurer Bittererde in Spanien im Ebrothale, bei Madrid und an anderen Orten. Man erhält das schwefelsaure Natron direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron mit Schwefelsäure. Es wird aber im Grossen fabrikmässig bei der Sodafabrikation durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure:



und bei mehreren anderen chemisch-technischen Processen als Nebenproduct gewonnen. Aus der Mutterlauge der Salzsoolen erhält man es nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils des Kochsalzes, indem man dieselbe stark erkaltet, wobei das schwefelsaure Natron auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation und als Arzneimittel angewendet.

Saures schwefelsaures Natron: $\text{NaO}, \text{SO}_3, \text{SO}_3, \text{HO}$,

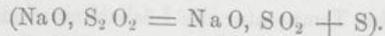
wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und zur Krystallisation verdampft. Lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche von saurem Geschmack. Beim Erwärmen verlieren sie alles Wasser und die Hälfte ihres Säuregehalts. Es bleibt neutrales Salz zurück.

Saures
schwefel-
saures
Natron.

Unter-
schweflig-
saurer
Natron.

Unterschwefligsaurer Natron: $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{aq.}$

Grosse, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig. Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaurer Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab und verwandelt sich in schwefligsaurer Natron:



Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab, und das schwefligsaurer Natron oxydirt sich zu schwefelsaurer Natron.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurer Natron mit einer heiss gesättigten Lösung von Schwefel in Natronlauge vermischt. Auch durch Oxydation einer Lösung von Schwefelnatrium an der Luft wird es gebildet. Man wendet es in der Photographie an, um die in der Camera obscura durch die Einwirkung des Lichtes nicht veränderten Antheile des Jod- und Chlorsilbers, welche Verbindungen in unterschwefligsaurer Natron löslich sind, hinwegzunehmen. Auch zur Entfernung des in mit Chlor gebleichten Zeugen rückständigen Chlors wird es benutzt; seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich mit Chlor bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und schwefelsaurer Salz umsetzt. Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

Salpetersaurer Natron: NaO, NO_3 ,

Syn. Chilisalpeter.

Salpeter-
saurer
Natron.

Krystallisirt in zuweilen würfelförmigen Rhomboëdern, und hat daher auch den Namen kubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Salpeters überein, und es wird auch im Allgemeinen wie dieser angewendet. Namentlich wird es seines niedrigeren Preises halber gegenwärtig allgemein zur Bereitung der Salpetersäure gebraucht. Auch Kalisalpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurer Natron und kohlen-saurer Kali vermischt. Es bildet sich dabei kohlen-saurer Natron und salpetersaurer Kali, welches letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:



auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalisalpeter gewinnen.

Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaurer Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht: hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im District Tampa, an der Grenze von Chili

und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel bildet. Das Salz wird einfach gesammelt, roh nach Europa gesendet und hier durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natronhydrat oder kohlen-saurem Natron mit Salpetersäure.

Phosphorsaures Natron.

Die Verbindungen des Natrons mit der Phosphorsäure sind denen des Kalis mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natronsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure, die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure zu unterscheiden.

Die Natronsalze der dreibasischen Phosphorsäure sind folgende:

I. 3 Na O, PO_5 ; II. 2 Na O, HO.PO_5 ; III. $\text{Na O, } 2\text{HO.PO}_5$

Die Salze der Pyrophosphorsäure sind:

I. 2 Na O, PO_5 ; II. Na O, HO.PO_5 .

Das metaphosphorsaure Natron ist: Na O, PO_5 .

Von diesen Salzen ist unter dem Namen gewöhnliches phosphorsaures Natron, oder phosphorsaures Natron der Officinen, bekannt die Verbindung:



Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Von seinen 25 Aequivalenten Wasser, dem Gewichte nach 64,15 Proc. des Salzes, gehen 24 Aeq. schon beim Erwärmen bis auf 100°C. weg, das 25ste, welches basisches ist, geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei $+ 31^\circ \text{C.}$ krystallisiren, so enthält es dann nur 17 Aeq. Wasser, wovon 1 Aeq. basisches ist; es hat also dann die Formel:



Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt das gewöhnliche phosphorsaure Natron einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd.

Dieses Salz findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich auch im Harn. Man erhält es durch Sättigen reiner oder aus Knochen bereiteter Phosphorsäure mit kohlen-saurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Das basische Wasseräquivalent in diesem Salze kann durch Basen vertreten werden.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge und dampft ab, so erhält man das Salz



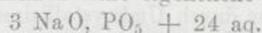
in dünnen Prismen, in welchem also das basische Wasseräquivalent eben-

Phosphor-
saures
Natron.

Gewöhn-
liches
phosphor-
saures
Natron:
 2 Na O,
 HO, PO_5
 $+ 24 \text{ aq.}$

3 Na O,
 PO_5 .

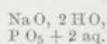
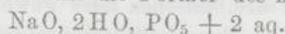
falls durch Natron vertreten ist. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Aeq. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:



Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons ebenso viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz

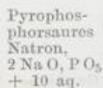


welches auch wohl als saures phosphorsaures Natron bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich, und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:



geschrieben werden muss. Die zwei Aequivalente Krystallwasser gehen beim Erwärmen auf 100° C. fort.

Pyrophosphorsaures Natron: $2 \text{ NaO}, \text{ PO}_5 + 10 \text{ aq.}$



Farblose, an der Luft nicht verwitternde, Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd gebend. Durch Glühen dieses Salzes oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird es im wasserfreien Zustande erhalten, wobei es in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das Salz:



bis auf 190 bis 204° C. erhitzt, so erhält man das Salz:

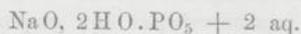


welches als pyrophosphorsaures Natron betrachtet werden kann, in welchem 1 Aeq. Natron durch Wasser vertreten ist. Es reagirt sauer.

Metaphosphorsaures Natron: $\text{NaO}, \text{ PO}_5$.



Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natrons:



als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches und an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd.

Lässt man das geschmolzene Salz langsam erkalten, so ist es dann in Wasser schwieriger löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 3 Aeq. Krystallwasser.

Unterchlorigsäures Natron: $\text{NaO}, \text{ ClO}$.

Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich grüne, chlor-

artig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend, beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd. Unterchlorigsaures Natron.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlen saurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlen saures Natron und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natron. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlen saurem Natron wird es dargestellt.

Diese so erhaltene Lösung findet als Bleichmittel, als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie und als Zerstörungsmittel für faule Gerüche, Miasmen und Contagien Anwendung.

Borsaures Natron.

Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit dem Natron: ein neutrales und ein saures oder zweifach-borsaures Natron. Letzteres ist von praktischer Wichtigkeit. Borsaures Natron.

Saures borsaures Natron: $\text{NaO}, 2\text{BoO}_3 + 10 \text{ aq.}$

Borax.

Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monoklinometrische Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumenzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Lässt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen 60 bis 80° C. krystallisiren, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Aeq. Krystallwasser enthalten. Dieser octaëdrische Borax ist also nach der Formel Borax.

$\text{NaO}, 2\text{BoO}_3 + 5 \text{ aq.}$

zusammengesetzt.

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Thibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten und wird daraus durch Verdunsten des Wassers derselben im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Weit grössere Quantitäten des Salzes werden aber in Europa aus Borsäure und kohlen saurem Natron dargestellt. Tinkal.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz, indem er zum Löthen der Metalle und als Fluss bei der Reduction von Metalloxyden Anwendung findet. Auch hat das durch Erhitzen des Borax erhaltene Glas die Eigenschaft, fast alle Metalloxyde mit besonderer Färbung aufzulösen, so dass man sich dieser Eigenschaft des Boraxglases bedient, um die Metalloxyde zu erkennen und von einander zu unterscheiden. Auch in der Glasfabri-

kation findet der Borax Anwendung. Seine Anwendung zum Löthen beruht nicht etwa darauf, dass er selbst als Bindemittel, d. h. als Loth, zwischen den zu löthenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lothe zugesetzt, um die zu löthenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien, und sie andererseits durch die firnissartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löthen erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löthen des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den octaëdrischen Borax vor.

Eine Verbindung von saurem borsaurem Natron mit borsauerm Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit bekanntes Mineral, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{NaO}, 2\text{BO}_3 \cdot 2\text{CaO}, 2\text{BO}_3 + 18\text{aq.}$ entspricht.

Neutrales borsaures Natron: $\text{NaO}, \text{Bo O}_3 + 8\text{aq.}$

Neutrales
borsaures
Natron.

Sehr schwer schmelzbares, in rhombischen Säulen krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz. Zieht Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich in saures borsaures Natron und kohlensaures Natron.

Kieselsaures Natron.

Kieselsaures
Natron.

Von diesem Salze gilt alles bei Gelegenheit der Besprechung des kieselsauren Kalis Gesagte. Wie letzteres ist es ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Die wässrige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas, und wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

Natron-
wasserglas.

Verbindungen des Natriums mit den Salzbildnern.

Haloidsalze des Natriums.

Haloidsalze
des Na-
triums.

Ihr Charakter ist derselbe, wie der der Haloidsalze des Kaliums. Die wichtigste der hierher gehörigen Verbindungen ist das

Chlornatrium, Na Cl .

Kochsalz, Steinsalz, Seesalz.

Chlor-
natrium.

Diese Verbindung, unser gewöhnliches Küchensalz, krystallisirt in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind, bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch wohl in Octaëdern, ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und

besitzt den bekannten rein salzigen Geschmack, von dem die Bedeutung der Bezeichnung „salziger Geschmack“ überhaupt abgeleitet ist.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle auseinandersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 36 Thle. Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslicher. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natron umgesetzt:



Eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der künstlichen Soda dient.

Das Kochsalz findet sich auf der Erde in grosser Menge und zwar in mächtigen Lagern meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien in fester Form als Steinsalz, ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsoolen, natürlichen Quellen, welche grössere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fliegend, sättigten, in vielen Mineralquellen, und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum grossen Theile diesem Bestandtheile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Proc. des Meerwassers und etwa 78 Proc. vom Rückstande desselben. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandtheil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Säften und Flüssigkeiten des Thierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Vorkommen.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der künstlichen Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen, und zwar

Gewinnung.

a. bergmännisch als Steinsalz,

Bergmännisch.

b. durch Abdampfen seiner natürlichen Soolen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Soolen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nöthigen Aufwand von Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Soolen zum Theil ohne Anwendung von Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigenthümlich construirten Gebäuden leitet, die, nur aus Balkenwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Soole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Vertheilung sehr rasch verdunstet und namentlich einen nicht unbeträchtlichen Theil ihrer schwerlöslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Soole genannt, und derartige Gebäude

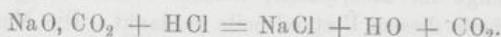
Salinenbetrieb.

heissen Gradirhäuser. Hat die Soole eine gewisse Concentration durch wiederholtes Gradiren erlangt, so heisst sie sudwürdig und wird dann mit Anwendung von Wärme in den sogenannten Sudhäusern durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise behandelt man die sogenannten künstlichen Soolen, die man da bereitet, wo das Steinsalz zu unrein ist, um als solches in den Handel gebracht zu werden. Man lässt nämlich zu den Steinsalzlageren Wasser fliessen und letzteres sich mit dem Salze sättigen, und befördert hierauf die so erhaltene Soole durch Pumpwerke zu Tage.

Aus dem
Meerwasser.

c. Aus dem Meerwasser, indem man selbes in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten lässt, eine Methode, deren man sich mit Vortheil der Natur der Sache nach nur in südlichen heissen Ländern bedient; oder gewissermaassen nach dem entgegengesetzten Principe, indem man das Seewasser gefrieren lässt, wobei nach Abscheidung des als Eis fest gewordenen Wassers eine Flüssigkeit zurückbleibt, die noch alles Salz gelöst hält und leicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Letzteres Verfahren kommt selbstverständlich nur in sehr kalten Ländern, z. B. an den Ufern des weissen Meeres, zur Anwendung.

Im Kleinen erhält man das Chlornatrium durch Sättigen von kohlen-saurem Natron mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:



Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen und zu Cardona in Spanien. Salinen, Anstalten, wo das Kochsalz durch Gradiren und Verdunsten der Soolen gewonnen wird, befinden sich beinahe in allen Ländern. In Deutschland unter Anderem bei Halle, Hallein und Ischl, Reichenhall, Friedrichshall, Hall in Württemberg, Schöningen, Schönebeck, Kreuznach, Stassfurt, Nauheim u. s. w.

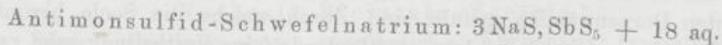
Jod-, Brom- und Fluornatrium

Jod-,
Brom- und
Fluor-
natrium.

verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften als auch auf ihr Vorkommen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

Dieselben verhalten sich den Kaliumverbindungen durchaus entsprechend; von den Sulfosalzen des Natriums erwähnen wir:



Schlipp'sches Salz.

Schlipp'-
sches Salz.

Diese Verbindung bildet blassgelbe, regelmässige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und

aus der Lösung fallen Säuren Antimonsulfid als schön orangerothern Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. (Vgl. S. 282.) Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung:



Das Antimonsulfid-Schwefelnatrium erhält man, indem man Grauspiessglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht, aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus.

L i t h i u m.

Symb. Li. Aeq. 7. Specif. Gewicht 0,5936.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, lässt sich zu Draht ausziehen, lässt sich schweissen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 180°C. schmilzt es, ist aber in der Rothglühhitze nicht flüchtig. Es lässt sich also nicht destilliren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im Allgemeinen weniger leicht oxydirbar, wie das Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weissem intensiven Lichte zu Lithiumoxyd, aber erst, wenn es bis über 180°C. erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es so wie Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Eigen-
schaften.

Vorkommen. Als solches findet sich das Lithium in der Natur nicht.

Vorkom-
men.

Darstellung. Das Lithium erhält man aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittelst eines galvanischen Stroms. Die Darstellung des Lithiums auf diesem Wege bietet ein prägnantes Beispiel der Wirkungen galvanischer Ströme dar, und insbesondere der Metallreductionen. Es eignet sich deshalb die Darstellung des Lithiums zu einem Collegienversuche. Bei der Anstellung desselben verfährt man wie folgt: Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen kleinen Porzellantiegel über der doppelten Weingeist- oder Gaslampe geschmolzen, und in das geschmolzene Chlorür werden die Pole einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer aus Cokes gefeilten Spitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorür in den Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden bildet sich an letzterem ein silberweisser Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Grösse einer

Darstel-
lung.

kleinen Erbse erreicht hat. Mittelst eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus sammt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittelst eines Messers oder dgl. abgelöst. Auf diese Weise lässt sich, da man diese Operation alle drei Minuten wiederholen kann, in kurzer Zeit eine ganze Unze Lithium reduciren.

Durch Methoden, ähnlich denjenigen, die man zur Reduction des Kaliums und Natriums anwendet, das Lithium zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen.

Geschichtliches.

Das Lithiumoxyd wurde 1817 von Arfvedson entdeckt. Das Metall selbst wurde, wie es scheint, schon 1822 von Brande aus dem Oxyde durch den Strom abgeschieden, allein es blieben die Eigenschaften desselben bis 1855 so gut wie unbekannt. In diesem Jahre aber wurden seine Gewinnung und seine Eigenschaften von Bunsen und Matthiessen genau studirt; ihnen gelang es erst, das Metall mit Sicherheit leicht und in grösserer Menge abzuscheiden.

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Sauerstoff.

Lithion.

Man nimmt zwei Oxyde des Lithiums an: das Lithiumoxyd, Lithion oder Lithon: LiO , und das Lithiumsuperoxyd. Keines von beiden aber ist im reinen Zustande bekannt, und vom Lithiumsuperoxyd ist auch die Formel noch nicht festgestellt. Das Lithiumoxydhydrat oder Lithionhydrat: LiO, HO , stellt eine weisse, durchsichtige, schon unter der Rothgluth schmelzende Masse dar, welche im Allgemeinen mit dem Kali- und Natronhydrat grosse Aehnlichkeit hat, aber an der Luft nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich ist.

Verbindungen des Lithiumoxydes mit Säuren.

Lithionsalze.

Lithionsalze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das kohlen- und phosphorsaure Lithion schwierig), und färben die Wein- und Löthrohrflamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum zeigt eine sehr charakteristische prächtig carminrothe und eine schwache gelbe Linie, welche aber nicht mit der gelben Natronlinie zusammenfällt. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlen- und phosphorsauren Lithions werden die Auflösungen der übrigen Lithionsalze in concentrirtem Zustande durch kohlen- und phosphorsaures Ammoniak und durch phosphorsaures Natron gefällt.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in

geringen Mengen. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich das Lithion im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem ist Lithion in zahlreichen Mineralwässern, im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in Meteoriten, in mehreren Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabacksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Kohlensaures Lithion: LiO, CO_2 . Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deutlich alkalisch schmeckend und reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten werden. Kohlensaures Lithion.

Salpetersaures Lithion: LiO, NO_3 . Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Geschmack. Salpetersaures Lithion.

Schwefelsaures Lithion: $\text{LiO}, \text{SO}_3 + \text{aq}$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser. Auch ein saures Salz kann dargestellt werden. Schwefelsaures Lithion.

Phosphorsaures Lithion: $3 \text{LiO}, \text{PO}_5 + \text{aq}$. Weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei 100°C . sein Krystallwasser vollständig verliert. Bedarf zur Lösung 2539 Thle. reinen, und 3920 Thle. ammoniakhaltigen Wassers. Phosphorsaures Lithion.

Lithium und Salzbildner.

Haloidsalze des Lithiums.

Chlorlithium: LiCl . Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz, und zerfliesst an der Luft. In offenen Gefässen erhitzt, verliert es etwas Chlor, und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Das Chlorlithium dient zur elektrolytischen Darstellung des Lithiums. Chlorlithium.

Ueber die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen u. s. w. vgl. die grösseren Handbücher.

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4 .

Bereits S. 151 wurde erwähnt, dass sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff in nicht weniger wie vier Verhältnissen zu vereinigen vermöge. Eine dieser Verbindungen: das Ammoniak, haben wir bereits dort abgehandelt, die beiden ersten, das Imid und Amid, werden zweckmässig erst in der organischen Chemie besprochen, das Ammonium dagegen Entwicklung der Ammoniumtheorie.

findet als Anhang zu den Metallen der Alkalien seine passende Stelle, aus Gründen, die wir nun näher entwickeln wollen.

Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass die wässrige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte caustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, caustisch, d. h. ätzend wirkende, und energisch basisch oder alkalisch reagirende, d. h. geröthetes Lackmus bläuende und Curcuma bräunende Flüssigkeit darstelle, sonach Eigenschaften besitze, welche, abgesehen von dem Mangel an Feuerbeständigkeit, ganz mit denen der caustischen Alkalien, oder der Oxydhydrate der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem caustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die caustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch caustisches Ammoniak, und dampft die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ab, so erhält man eine Krystallisation, welche alle Eigenschaften der sogenannten Salze zeigt, und zwar der Salze der Alkalien im Allgemeinen und der des Kalis insbesondere, insofern nämlich die so aus der Neutralisation von Säuren mit Ammoniak entstehenden Salze mit den correspondirenden Kalisalzen isomorph sind. Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich sonach in allen Stücken wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls, obgleich seiner Zusammensetzung nach eine Analogie mit letzterem in keiner Weise besteht. So schwierig es daher auf den ersten Blick scheinen mag, die Verhältnisse des Ammoniaks und seiner Verbindungen auf eine consequente Weise mit der Theorie der Alkalimetalle und ihrer Salze in Einklang zu bringen, so hat man dies doch zu thun versucht, gestützt auf wichtige Thatsachen, die nun folgende sind:

Wenn sich Ammoniak mit Säurehydraten vereinigt, so wird das Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Auch mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak ohne Abscheidung von Wasser.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure, d. h. ein Säurehydrat, sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, dabei das Hydratwasser der Säure abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einem Säurehydrat zu einem Salze vereinigt, so findet dabei eine Abscheidung des Hydratwassers nicht statt, sondern es bleibt das Hydratwasser der Säure im Salze. Durch Neutralisation von Wasserstoffsäuren mit basischen Metalloxyden entstehen Haloidsalze, und es tritt der Sauerstoff des Metalloxydes mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure als Wasser aus. Das Ammoniak vereinigt sich aber auch mit den Wasserstoffsäuren ohne Abscheidung von Wasser, und es scheint demnach, als ob die Wasserstoffsäuren als solche sich mit dem Ammoniak verbänden. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde.

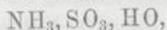
Durch Neutralisation von Kaliumoxyd mit Schwefelsäurehydrat erhalten wir schwefelsaures Kali und Wasser:



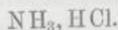
Durch Neutralisation von Kaliumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:



Durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelsäure dagegen erhalten wir schwefelsaures Ammoniak:



und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure chlorwasserstoffsäures Ammoniak:



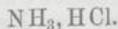
Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:



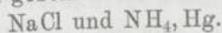
wäre.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar nicht im freien Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, in welchem sie alle Eigenschaften eines Amalgams, d. h. einer Legirung von Quecksilber, besitzt, und mit den Amalgamen des Natriums und Kaliums überraschende Uebereinstimmung zeigt. Es stellt dieses Ammoniumamalgam eine metallglänzende Masse dar, von der Farbe des Quecksilbers, zuweilen in Krystallen zu erhalten, und bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz. Wird das Ammoniumamalgam sich selbst überlassen, so zerfällt es in Quecksilber und Ammoniak- und Wasserstoffgas, und zwar in solchen Raumverhältnissen, dass man das Ammonium eben nach der Formel NH_4 zusammengesetzt betrachten kann.

Aus diesen merkwürdigen Thatsachen folgt, dass die Verbindung NH_4 , das Ammonium, ein metallähnlicher Stoff sein müsse, da er sich mit Quecksilber gleich Metallen amalgamirt, und wir hätten sonach hier die bemerkenswerthe Anomalie, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein einfacher verhalten kann, dass es, wenn man will, aus Metalloiden zusammengesetzte Metalle gebe. Man erhält das Ammoniumamalgam, indem man den galvanischen Strom durch Quecksilber und Ammoniak in der Weise gehen lässt, dass sich der negative Pol im Quecksilber, welches unter Ammoniakflüssigkeit liegt, und der positive Pol in letzterer befindet. Ammoniak nimmt dabei durch Wasserzersetzung gebildeten Wasserstoff auf, und wird zu Ammonium, welches sich sogleich mit dem Quecksilber zu Amalgam vereinigt, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers am positiven Pole frei wird. Auch auf die Weise kann man Ammoniumamalgam erhalten, dass man Natriumamalgam mit chlorwasserstoffsäurem Ammoniak in Berührung bringt. Die Formel des chlorwasserstoffsäuren Ammoniake ist:



NH_3, HCl nun und Hg, Na geben:



Ist nun nach den gegebenen Erläuterungen es so gut wie gewiss, dass NH_3 Wasserstoff aufzunehmen und zu NH_4 , d. h. Ammonium, einem metallähnlichen Stoffe, zu werden vermag, so liegt ebenso gut die Möglichkeit

Man hat Gründe, die Existenz einer Verbindung: NH_4 , des Ammoniums anzunehmen.

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

Nach der Ammoniumtheorie ist das Oxyd des Ammoniums im wässrigen Ammoniak enthalten.

vor, dass dieses Ammonium sich mit Sauerstoff zu einem Oxyde, dem Ammoniumoxyde, NH_4O , zu vereinigen vermöge, dessen basische Natur ebenso ausgebildet wäre, wie die des Natrons oder Kalis, und welches sich von diesen Oxyden im Wesentlichen nur dadurch unterscheiden würde, dass das darin enthaltene Metall kein einfacher Körper wäre, sondern ein zusammengesetzter, aber sich wie ein einfacher verhaltender.

Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im caustischen Ammoniak enthalten, und es würde sich überall da, wo Ammoniak mit Wasser zusammenkommt, sei dies nun freies, oder Hydratwasser von Säuren, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO würden sich umsetzen zu:



Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von $(\text{NH}_4)\text{O}$, HO , d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

NH_3 und SO_3 , HO würden sich umsetzen in:



d. h. zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Nach dieser Theorie, welche unter dem Namen der Ammoniumtheorie bekannt ist, wären die Ammoniaksalze Ammoniumoxydsalze. Nach dieser Theorie vereinigten sich ferner die Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak nicht als solche, sondern in der Art, dass der Wasserstoff der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak Ammonium bildete, während der Salzbildner sich mit dem so gebildeten Ammonium zu einem Haloidsalze vereinigte.

NH_3 und Chlorwasserstoff, HCl , würden sich zu NH_4Cl , d. h. Chlorammonium, umsetzen.

Nach der Ammoniumtheorie sind alle Ammoniaksalze Ammoniumoxydsalze, und Haloidsalze des Ammoniums. Wenn sich Ammoniak mit einer Sauerstoffsäure zu einem Salze vereinigt, so geschieht dies in der Weise, dass die Elemente des Hydratwassers der Säure mit dem Ammoniak Ammoniumoxyd bilden. Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak in der Art, dass der Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak Ammonium bildet.

Ebenso wie bei jener Theorie, zu Folge deren alle Säuren Wasserstoffsäuren wären (vgl. S. 125), handelt es sich auch bei der Ammoniumtheorie nicht um die Zahl, das Gewichtsverhältniss oder die Qualität der Elemente der betreffenden Verbindungen, sondern einfach um die Art, wie man sich diese Elemente gruppirt denkt; hier wie dort führt die Theorie zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten, und hier wie dort ist der Zweck eine Consequenz der Anschauung in der Betrachtung in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlicher Verbindungen.

Während nach der Ammoniumtheorie die Ammoniaksalze Sauerstoffsalze sind von einem Typus, der von dem der gewöhnlichen Sauerstoffsalze nicht abweicht, böten sie ohne Zugrundelegung dieser Theorie eine mit

Alle Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren sind Ammoniumoxydsalze.

Alle Ammoniaksalze mit Wasserstoffsäuren sind Haloidsalze des Ammoniums.

Die Theorie des Ammoniums wird durch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie gestützt.

der Theorie der Salze nicht zu vereinbarende Anomalie dar. Andererseits aber ist auch nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, auch eine Anomalie ist, und durch selbe die Einfachheit der übrigen Metalle, wenn man consequent sein will, gewissermaassen in Frage gestellt wird. Wir werden aber später, in der organischen Chemie sehen, dass das Ammonium, welches als zusammengesetzter sich wie ein einfacher verhaltender Körper in der anorganischen Chemie eine Anomalie ist, in der Constitution organischer Körper eine sehr mächtige Stütze findet, denn bei diesen wird die Anomalie, dass sich zusammengesetzte Körper wie einfache verhalten, zur Regel, und wir werden dort eine Menge solcher Körper, sogenannte zusammengesetzte Radicale, kennen lernen. Zu den organischen Körpern, und namentlich zu einer gewissen Classe derselben, stehen das Ammoniak und Ammonium in einer sehr nahen und merkwürdigen Beziehung, auf die wir am geeigneten Orte zurückkommen werden.

Zur übersichtlichen Erläuterung der obigen Theorien lassen wir eine Gegenüberstellung der Formeln einiger Ammoniakverbindungen nach der Ammoniak- und Ammoniumtheorie folgen:

NH_3, HO	$(\text{NH}_4) \text{O}$
Ammoniak,	Ammoniumoxyd,
	$(\text{NH}_4) \text{O}, \text{HO}$
	Ammoniumoxydhydrat,
	Ammoniakliquor,
$\text{NH}_3, \text{SO}_3, \text{HO}$	$(\text{NH}_4) \text{O}, \text{SO}_3$
Schwefelsaures Ammoniak,	Schwefelsaures Ammoniumoxyd,
$\text{NH}_3, \text{NO}_5, \text{HO}$	$(\text{NH}_4) \text{O}, \text{NO}_5$
Salpetersaures Ammoniak,	Salpetersaures Ammoniumoxyd,
NH_3, HCl	$(\text{NH}_4) \text{Cl}$
Chlorwasserstoffsäures Ammoniak,	Chlorammonium,
NH_3, HS	$(\text{NH}_4) \text{S}$
Schwefelwasserstoff-Ammoniak,	Schwefelammonium

u. s. w.

Geschichtliches. Die Ammoniumtheorie wurde von Berzelius entwickelt, nachdem sie bereits früher von Ampère versucht war.

Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Säuren. Ammoniaksalze.

Alle Ammoniaksalze verflüchtigen sich in der Hitze entweder unzersetzt, oder unter Zersetzung. Sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, krystallisirbar, schmecken salzig-stechend, und lösen sich leicht in Wasser. Viele verlieren beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft einen Theil ihres Ammo-

Schematische Zusammensetzung der Formeln.

Ammoniaksalze.

niaks. Mit den Alkalien und anderen Metalloxyden stark basischen Charakters zusammengerieben oder erwärmt, entwickeln sie Ammoniak, erkennbar am Geruch und an der Bräunung von darüber gehaltenem Curcumapapier, sowie an der Eigenschaft, mit einer darüber gehaltenen flüchtigen Säure weisse Nebel zu bilden. Sie sind mit den Kalisalzen isomorph. Die Ammoniaksalze haben grosse Neigung mit anderen Sauerstoffsalzen Doppelsalze zu bilden. Platinchlorid fällt daraus einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid.

Die Ammoniaksalze finden sich in der Natur ziemlich verbreitet, so in der Luft, im Schnee- und Regenwasser, im Seewasser, gewissen Mineralwässern, im Steinsalz gewisser Salinen, in der Dammerde und überall da, wo stickstoffhaltige thierische Stoffe: Leichen, Excremente, in Fäulniss und Verwesung übergehen. Ueber die Bildungsweisen der Ammoniaksalze vgl. die Bildung des Ammoniaks (S. 153). Eine sehr gewöhnliche Bildungsweise des Ammoniaks in Form von kohlensaurem Ammoniak ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger thierischer Stoffe, und die Fäulniss des Harns. Die wichtigeren Ammoniaksalze sind folgende:

Kohlen-saures Ammoniumoxyd: $2 \text{NH}_4\text{O}, 3 \text{CO}_2$.

Anderthalb kohlen-saures Ammoniak.

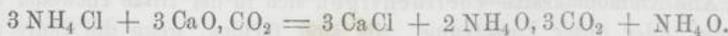
Kohlen-saures Ammoniumoxyd.

Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft, oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in zweifach kohlen-saures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{HO}$: grosse, farblose, rhombische Prismen.

Sal cornu cervi volatile.

Das anderthalb kohlen-saure Ammoniumoxyd ist das kohlen-saure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wird unrein durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Thierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene durch brenzliche Oele verunreinigte Salz führt in der Pharmacie die Namen: *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*, und wird zu ärztlichen Zwecken auch wohl künstlich durch Vermischen von reinem kohlen-sauren Ammoniak und brenzlichem Thieröl bereitet.

Rein erhält man das kohlen-saure Ammoniak durch Sublimation eines Gemenges von 1 Thl. Chlorammonium und 2 Thln. kohlen-saurem Kalk:



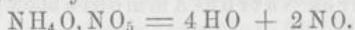
Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und kohlen-saurem Kalk, und durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlen-saures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$.

Mit denen des schwefelsauren Kalis isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_2$, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von ebenso viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann das schwefelsaure Ammoniumoxyd in das saure Salz: $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO}$ verwandelt werden. Man erhält das schwefelsaure Ammoniumoxyd durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kalk, oder auch als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, indem man das viel Ammoniak enthaltende Leuchtgas behufs der Reinigung durch Schwefelsäure leitet.

Schwefel-
saures Am-
monium-
oxyd.Salpetersaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$.

Lange, farblose, sechsseitige Säulen von stechend scharfem Geschmack, in Wasser sehr leicht löslich, und schon beim Liegen an der Luft feucht werdend. Bei der Auflösung dieses Salzes in Wasser entsteht beträchtliche Kälte, daher es zu Kältemischungen Anwendung findet. Beim Erwärmen schmilzt es leicht und zerfällt bei fortgesetztem Erhitzen geradeauf in Wasser und Stickoxydul:



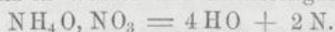
Man wendet es daher zur Darstellung des Stickoxydulgases an.

Auf Kohle geworfen verpufft es mit röthlicher Flamme, daher der Name *Nitrum flammans*.

Dieses Salz findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Man erhält es durch Sättigen von kohlsaurem Ammoniak mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Salpeter-
saures
Ammonium-
oxyd.Salpetrigsaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_3$.

Undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas:



Dieselbe Zersetzung erleidet die wässrige Lösung des Salzes, wenn sie bis auf 50°C . erhitzt wird.

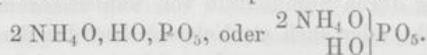
Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silberoxyd auf Salmiak und Wasser, oder durch Zerlegung von salpetrigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak. Geringe Mengen dieses Salzes bilden sich bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammoniakdämpfe, wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, bei der Einwirkung von Kupfer und Luft auf Ammoniak, endlich bei der Verbrennung des

Wasserstoffs und aller organischen Körper im Sauerstoffgase und in der atmosphärischen Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in der Luft, ja sogar beim blossen Verdampfen des Wassers an der Luft scheinen sich Spuren dieser Verbindung zu bilden ($4\text{HO} + 2\text{N} = \text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_3$).

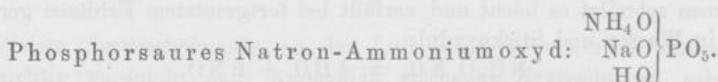
Phosphorsaures Ammoniumoxyd.

Phosphor-
saurer
Ammonium-
oxyd.

Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammoniumoxyd in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entsprechende Salz:



Grosse, klare, monoklinometrische Krystalle, in Wasser leicht löslich, und in der Hitze sich in sich verflüchtigendes Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammoniumoxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{O} \\ 2\text{HO} \end{array} \right\} \text{PO}_5$. Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.



Phosphor-
saurer
Natron-
Ammoniak-
salz.

Dieses Salz krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinometrischen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und basisches Wasser, so dass metaphosphorsaures Natron zurückbleibt. Man kann dieses Salz durch Abdampfen von gefaultem Harn gewinnen, in dem es in reichlicher Menge enthalten ist; auch aus einem Gemische der Lösungen von phosphorsauerm Natron und Salmiak krystallisirt es.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Löthrohrversuchen angewendet.

Verbindungen des Ammoniums mit Salzbildnern. Haloidsalze des Ammoniums.

Haloidsalze
des Am-
moniums.

Ihr allgemeiner Charakter ist der der Ammoniaksalze überhaupt. Sie sind farblos, krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern, und sind unzersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniums ist das

Chlorammonium, NH_4Cl .Salmiak. *Sal Ammoniacum*. Salzsaures Ammoniak.

So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhaltene runde, durchscheinende, zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Chlorammonium.

Der Salmiak schmeckt scharf, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Würfeln und Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und unzersetzt und ohne zu schmelzen, und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; durch glühende Röhren geleitet, zerfällt sein Dampf in Salzsäure und Ammoniak.

Das Chlorammonium ist bisher nur selten im Mineralreiche als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven gefunden. Auch in einigen thierischen Se- und Excreten, so im Speichel, den Thränen, dem Harn, im Magensaft der Wiederkäuer sind geringe Mengen davon gefunden.

Wegen der technischen Wichtigkeit des Salmiaks — derselbe ist ein geschätztes Arzneimittel, dient zur Bereitung des caustischen Ammoniaks (daher der ältere Name Salmiakgeist für letzteres Präparat), des kohlen-sauren Ammoniaks, findet in der Färberei Anwendung u. dgl. m. — wird derselbe gegenwärtig im grossen Maassstabe fabrikmässig dargestellt.

Früher wurde aller Salmiak aus Egypten bezogen, wo er aus dem durch die Verbrennung von getrocknetem Kameelmist erhaltenen Russ, der sehr reich an kohlen-saurem Ammoniak ist, gewonnen wurde. Gegenwärtig aber wird der Salmiak in Europa bereitet, und zwar gewöhnlich aus dem durch trockene Destillation von Thierstoffen erhaltenen kohlen-sauren Ammoniak durch Sättigung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Sublimiren, oder auch als Nebenproduct in den Leuchtgasfabriken, indem man das an Ammoniak reiche Gas durch Salzsäure leitet, endlich auch wohl durch Ueberführung des schwefelsauren Ammoniaks in Salmiak, indem man ersteres mit Kochsalz versetzt, und sublimirt. Es sublimirt Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt im Rückstand:



Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel.

Schwefelammonium: NH_4S .

Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon

Schwefelammonium.

bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren. Das Schwefelammonium ist gleich dem Schwefelkalium eine starke Salzbasis, und vereinigt sich mit Sulfiden und elektro-negativen Schwefelmetallen zu Sulfosalzen.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässriges caustisches Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Vol. Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur (— 18° C.) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat: NH_4S , HS .

Ammoniumsulfhydrat.

Farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb.

Man erhält das Ammoniumsulfhydrat in Krystallen durch Vereinigung von gleichen Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man caustischen Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle unentbehrlich ist.

Digerirt man Sulfide oder elektronegative Schwefelmetalle mit Ammoniumsulfhydrat (Schwefelammonium der Laboratorien), so wird der Schwefelwasserstoff frei und es bilden sich Sulfosalze. Sei das Sulfid Schwefelarsen, AsS_3 , so ist der Vorgang ausgedrückt durch nachstehende Formelgleichung:



II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum, Ba. Strontium, Sr. Calcium, Ca. Magnesium, Mg.

Allgemeiner Charakter der Metalle der alkalischen Erden.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanze, goldgelb oder weiss, bei gewöhnlicher Temperatur hart, ductil, können zu Drähten ausgezogen und zu Blättchen ausgeschlagen werden, lassen sich feilen und schmelzen erst in der Rothglühhitze. Schwerer wie Wasser (specif. Gew. 1,57 bis 2,5), laufen an feuchter Luft an, halten sich aber in trockener ziemlich unverändert. Das Wasser zersetzen sie schon