

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 Alkalimetalle.

Allgemeiner Charakter. Von ausgezeichnetem Metallglanz; bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, öder 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 (mit Ausnahme von Rubidium) 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 Alkalimetalle heißen Alkalien. Die Oxydhydrate kaustische Alkalien.

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

Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich.

Sämmtliche Glieder der Gruppe sind einwerthig oder einatomig (wie Wasserstoff, Chlor etc.).

K a l i u m.

Symb. K. Aequivalentgewicht = 39,2. Atomgewicht $K^1 = 39,2$. Specificisches Gewicht 0,865.

Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde, bei $+ 62,5^\circ C.$ 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, als Aetzkali 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, 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 Aetzkali (Kaliumhydroxyd, Kalihydrat) 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 Kalium 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.

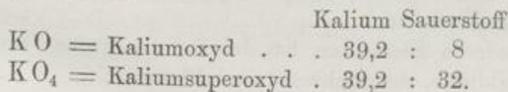
Geschichtliches. Das Kalium wurde 1807 von H. Davy entdeckt und damit der Anstoss zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle und zur Erkenntniss der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltener Körper gegeben. H. Davy gewann das Kalium aus dem bis dahin für einen einfachen Körper gehaltenen Aetzkali (Kaliumhydroxyd) 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 in Aequivalentformeln:



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 Kaliumhydroxyd um. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt.

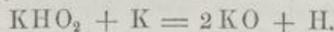
Kaliumoxyd.

Syn. Kali.

K O	K ₂ O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 47,2.	Molekulargewicht = 94,4.

Grauweisser, fester, spröder Körper von muschligem Bruche. Etwas ^{Kali} über der Rothglühhitze schmelzend, sehr schwer verflüchtigbar. Mit Wasser verbindet er sich unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd. Letzteres ist die stärkste aller bekannten Salzbasen und verbindet sich mit Säuren zu den Kaliumsalzen, welche auch Kalisalze genannt werden.

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



Kaliumhydroxyd.

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

KHO ₂ oder KO,HO	KH O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 56,2.	Molekulargewicht = 56,2.

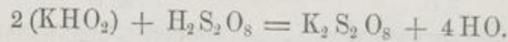
Weisser, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, in dunkler Rothglühhitze schmelzend und dann, wie Oel, in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, fließend, in sehr hohen Hitzegraden sich unter Zersetzung verflüchtigend. ^{Kalihydrat.}

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 kohlenurem Kalium 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

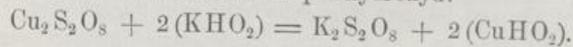
Kalilauge.
Liquor
Kali caustici.

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*.

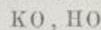
Mit Säuren zusammengebracht, zersetzt es sich stets in der Art, dass Wasser frei wird, während sich das Kalium mit der Säure zu einem Kaliumsalze vereinigt. Kaliumhydroxyd z. B. und Schwefelsäure geben schwefelsaures Kalium und Wasser:



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



Da nun Kaliumoxyd sich mit Wasser unter Feuererscheinung zu Kaliumhydroxyd vereinigt, wobei stets auf 1 Aeq. Kaliumoxyd 1 Aeq. Wasser aufgenommen wird, da ferner das Kaliumhydroxyd mit Säuren sich unter Freiwerden von 1 Aeq. Wasser vereinigt, da es endlich mit Salzen zusammengebracht, die Basen derselben ausscheidet, welche aber dabei 1 Aeq. Wasser aufnehmen, hat man in völliger Analogie mit der auf ähnlichen Vorgängen beruhenden Theorie der Säurehydrate, dem Kaliumhydroxyd die Formel



gegeben und es Kaliumoxydhydrat genannt. Die neuere atomistisch-moleculare Betrachtungsweise leitet das Kaliumhydroxyd von einem Molekül Wasser ab, in der Art, dass 1 Atom H im Wassermolekül durch 1 At. K ersetzt zu denken ist.

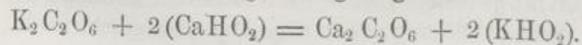
Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaction, d. h. sie bläuen durch Säuren geröthetes Lackmuspapier und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Vorkommen.

Weder das Kaliumoxyd noch das Kaliumhydroxyd kommen in der Natur als solche vor.

Darstellung.

Man gewinnt das Kaliumhydroxyd aus dem kohlensauren Kalium, indem man dieses, in Wasser gelöst, durch Calciumhydroxyd bei Kochhitze zersetzt. Der dabei stattfindende Vorgang ist der durch nebenstehende Formelgleichung ausgedrückte:



Man verfährt bei dieser Darstellung in nachstehender Weise: 1 Thl. kohlen-saures Kalium, in 10 Thln. Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt und nun so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) 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*).

Kaliumsalze.

Kalisalze. Syn.

Alle Kaliumsalze 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, der Fraunhofer'schen Linie A des Sonnenspectrums entsprechend und eine blaue. Bei den Spectroskopen, deren Scale die Natriumlinie und zugleich die Fraunhofer'sche Linie D bei 50 zeigt, oder darauf eingestellt ist, liegt die rothe Kaliumlinie bei 15, die blaue bei 157. (Vgl. die beigeheftete Spectraltafel*). Die Auflösungen der Kaliumsalze 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 Kaliumsalzen.

Allgemeiner Charakter derselben.

Die wichtigeren Kaliumsalze sind folgende:

Neutrales kohlen-saures Kalium, Kaliumcarbonat, neutrales kohlen-saures Kali: $K_2C_2O_6$ oder K_2CO_3 oder $2KO, C_2O_4$.

Dieses Salz 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 kohlen-saurem Kalium scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche 20 Procent Wasser enthalten und nach der Formel $K_2C_2O_6 + 4 aq.$ zusammengesetzt sind.

Neutrales kohlen-saures Kali.

Durch verschiedene andere Salze verunreinigtes kohlen-saures Kalium ist die sogenannte Pottasche, welche gewöhnlich etwas bläulich oder grünlich gefärbt ist.

Pottasche.

*) Bei allen späteren, sich auf die Spectren beziehenden Angaben ist diese Scaleneinstellung zu Grunde gelegt.

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 kohlen-saure Kalium 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 kohlen-saurem Kalium, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures Kalium, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kiesel-saurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht.

Aus der Pottasche erhält man ein ziemlich reines kohlen-saures Kalium 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 auskrystallisirt sind. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte
Pottasche.

Kohlen-saures Kalium erhält man ferner durch Glühen von Weinstein, dem Kaliumsalz einer organischen Säure: der Weinsäure, welches durch Glühen in kohlen-saures Kalium übergeht. Auch durch directe Einwirkung von Kohlen-säuregas auf Kaliumhydroxyd erhält man kohlen-saures Kalium, indem, wie bereits oben bemerkt wurde, das Kaliumhydroxyd die Kohlen-säure aus der Luft sehr begierig anzieht. In der That wenden wir, diese Verhältnisse benutzend, wenn es sich darum handelt, Kohlen-säuregas aus einem Gasgemenge zu entfernen, oder Kohlen-säure überhaupt zu absorbiren, stets Kaliumhydroxyd an, wie bereits weiter oben (S. 319) des Näheren auseinandergesetzt wurde.

Das kohlen-saure Kalium 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 koh-
len-saures
Kali

Saures kohlen-saures Kalium. Saures Kaliumcarbonat. Saures kohlen-saures Kali: $\text{HK}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder HKCO_3 oder $\text{KO,HO, C}_2\text{O}_4$. Bildet ziemlich grosse durchsichtige, farblose, nicht zerfliessliche Krystalle des monoklinometrischen Systems. Löst sich in etwa 4 Thln. kalten Wassers, reagirt schwach alkalisch und wird beim Kochen seiner Lösung in neutrales Salz verwandelt. Die Krystalle des Salzes, erhitzt verwandeln sich in neutrales kohlen-saures Kalium, Wasser und Kohlen-säureanhydrid: $2(\text{HK}_2\text{C}_2\text{O}_6) = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_5 + 2\text{HO} + \text{C}_2\text{O}_4$.

Das Salz führt auch den Namen zweifach kohlensaures Kali (*Kali bicarbonicum*).

Es wird erhalten durch Einwirkung von Kohlensäuregas auf neutrales kohlensaures Kalium und findet in der Medicin zu den sogenannten Sättigungen Anwendung.

findet zu Sättigungen Anwendung.

Neutrales schwefelsaures Kalium. Kaliumsulfat. Schwefelsaures Kali: $K_2S_2O_8$ oder K_2SO_4 oder $2KO, S_2O_6$. 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 schwefelsaures 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 Kalium erhält man bei der Reinigung der Pottasche als Nebenproduct, ferner durch Sättigen von kohlensaurem Kalium mit Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

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

Saures schwefelsaures Kalium. Saures Kaliumsulfat. Saures schwefelsaures Kali: HKS_2O_8 oder $HKS O_4$ oder HO, KO, S_2O_6 . Monoklinometrische, farblose, sauerschmeckende, in Wasser leicht lösliche und leicht schmelzbare Krystalle. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und Schwefelsäure und verwandeln sich in neutrales schwefelsaures Kalium.

Saures schwefelsaures Kali.

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

Salpetersaures Kalium. Kaliumnitrat. Salpetersaures Kali. Salpeter: KNO_3 oder $KN O_3$ oder KO, NO_3 . Das salpetersaure Kalium oder der Salpeter bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems von kühlendem, scharf salzigem Geschmack. Bis auf $350^\circ C$. erhitzt, schmilzt er zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpétrigsaures Kalium 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

Salpetersaures Kali.

bedeutend zu. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 13 Thle. Salpeter auf, 100 Thle. Wasser aber von 97° C. 236 Thle.

Der Salpeter ist, wie alle salpetersauren Salze (vgl. S. 121 u. 430), 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.

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: $H_3N + 6O = NO_3 + 3HO$. 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 allmählig in salpetersaure Salze übergehen.

Indischer Rohsalpeter.

Künstliche Darstellung des Salpeters in den Salpeterplantagen.

Man gewinnt nun in den sogenannten Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige thierische faulende und verwesende Stoffe, Harn, Mistjauche 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 Holz-asche, oder kalihaltigen Gebirgsarten, z. B. verwittertem Feldspat 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 Holz-asche, wobei das kohlen-saure Kali der Holz-asche den Kalk und die Bittererde aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure ausscheidet, indem der salpe-

tersa
über

Salp
Auch
der
pflas
erhä
drox
zur

para
Dars
von
tion
peter
bei
pulv
lich
12 F
nahe
Wirk
hend
ein
ment
streb
oder
dehn
ben.
lässt

es w
Stick
Schw
brenn
näm
lenox
schw
Schw
Amm

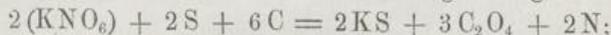
kohle
pulv

tersaure 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 Kalium durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder kohlen-saurem Kalium 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 2 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 Kalium, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Kohle, Schwefel und kohlen-saures Ammonium im Rückstand bleiben (Beschlag öfter gebrauchter Gewehre).

Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. vollkommen trockenem kohlen-saurem Kalium und 1 Thl. Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und

Schiesspulver.

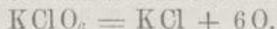
Theorie seiner Wirkung.

Knallpulver.

dann mit heftigem Knalle explodirt. Ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespähen (Schnellfluss) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, dass kleine Silber- oder Kupfermünzen darin sofort schmelzen.

Chlorsaures
Kali

Chlorsaures Kalium. Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali: KClO_6 oder KClO_3 oder KO, ClO_5 , bildet gewöhnlich weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinometrischen Systems, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei 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 Kalium Braunstein oder auch wohl Kupferoxyd zusetzt.

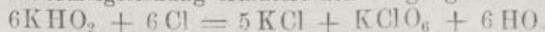
explodirt
mit brenn-
baren und
organischen
Substanzen.

Das chlorsaure Kalium 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. 213) ausführlich erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Ein Schiesspulver, zu dessen Bereitung man statt des Salpeters chlorsaures Kalium anwendet, zersprengt die Geschützrohre sehr leicht. Dagegen ist ein Gemenge von 28 Thln. gelbem Blutlaugensalz, 23 Thln. Rohrzucker und 49 Thln. chlorsaurem Kalium 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 Kalium und Schwefel oder Schwefelantimon hier und da angewendet. Das chlorsaure Kalium 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 Kalium im Rückstande bleiben. Hierbei finden ebenfalls leicht Explosionen statt, indem die Unterchlorsäure sich in wenig erhöhter Temperatur unter Explosion zersetzt.

Weisses
Schiess-
pulver.

Das chlorsaure Kalium findet sich in der Natur nicht. Man erhält es, indem man Chlorgas in heisse Auflösungen von Kaliumhydroxyd leitet. 6 Aeq. KHO_2 setzen sich dabei mit 6 Aeq. Cl in der Weise um, dass 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. chlorsaures Kalium gebildet werden, welches letzteres Salz sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet. Nachstehende Formelgleichung erläutert den Vorgang:

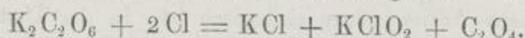


Unterchlorigsures Kalium. Unterchlorigsures Kali: KClO_2 oder $\text{KCl}\Theta$ oder KO, ClO , bis jetzt nur in Lösung bekannt, in welcher es energisch bleichende Wirkungen äussert und unter dem Namen *Eau de Javelle* in den Handel kommt.

Unterchlorigsures Kalium.

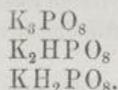
Eau de Javelle.

Wird erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte kalte Lösung von kohlen-saurem Kali, wobei unter Entwicklung von Kohlensäure, Chlorkalium und unterchlorigsures Kali gebildet werden:



Kaliumsalze der Phosphorsäuren: Derselben sind mehrere. Die wichtigeren dieser Verbindungen sind die der dreibasischen Phosphorsäure, nämlich die Salze:

Phosphorsures Kalium.



Das Kaliumsalz der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure hat die Formel K_2PO_7 und jenes der einbasischen oder Metaphosphorsäure die Formel KPO_6 (vergl. über die verschiedenen Phosphorsäuren S. 247).

Dreibasisches normales phosphorsures Kalium. Normales Kaliumphosphat. Dreibasisches phosphorsures Kali: K_3PO_8 oder $\text{K}_3\text{P}\Theta_4$ oder $3\text{KO}, \text{PO}_5$, entsteht durch Glühen von Phosphorsäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kalium. Bildet kleine weisse Krystalle oder eine weisse Masse, welche in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches beim Erkalten wieder undurchsichtig wird.

Normales phosphorsures Kalium.

Das Salz KH_2PO_8 oder $\text{KH}_2\text{P}\Theta_4$ oder $2\text{HO}, \text{KO}, \text{PO}_5$, einmetallisches oder zweifach saures phosphorsures Kalium, erhält man, indem man kohlen-saures Kalium 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.

Saures phosphorsures Kalium.

Kaliumsalze der Meta-, Pyro- und dreibasischen Phosphorsäure (Orthophosphorsäure) finden sich im Thierorganismus als Bestandtheil des Blutes, des Fleisches und der Drüsensaft. In den Muskeln findet sich davon mehr wie im Blute und im Blute viel mehr in den Blutzellen, wie im Blutserum.

Phosphorsures Kalium ist Bestandtheil des thierischen Organismus.

Neutrales antimonsaures Kalium. Neutrales antimonsaures Kali: KSbO_6 oder $\text{KSb}\Theta_3$ oder KO, SbO_5 , erhält man durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter und nach Auslaugen des letzteren, als eine gummiartige, weisse, unkrystallisirbare, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht lösliche Masse.

Neutrales antimonsaures Kalium.

Wird neutrales antimonsaures Kalium längere Zeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (Kalihydrat) erhitzt, so geht es in metantimon-saures Kalium über, ein Salz, welches aus Natronlösungen metanti-

Metantimon-saures Kalium.

monsaurer Natrium als weissen Niederschlag fällt, während gewöhnliches antimonsaures Kalium in Natronlösungen keinen Niederschlag erzeugt.

Man erhält das metantimonsaure Kali durch Behandlung des mit Kaliumhydroxyd geschmolzenen antimonsauren Kalis mit wenig Wasser, welches das metantimonsaure Kali auflöst und beim Verdunsten in prismatischen Krystallen von der Formel K_2SbO_7 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 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 Kalium: $KHSbO_7 + 6 \text{ aq.}$ 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.

Kieselsaures Kalium.

Kieselsaures Kalium. Kaliumsiliat. 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 Kaliumhydroxyd, oder durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Kieselsäure (Quarz, Bergkrystall) und kohlensaurem Kalium. Das sogenannte Wasserglas, welches man durch Schmelzen von Quarzsand mit kohlensaurem Kalium erhält, eine farblose, glasartige Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser sich löst, ist ebenfalls eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalium. 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.

Wasserglas und seine Anwendung.

Kieselsaures Kalium 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.

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. Chlorkalium

Bildet sich bei der Verbrennung von Kalium in Chlorgas, durch Sättigen von kohlenstoffsaurem Kalium mit Chlorwasserstoff und durch längeres Erhitzen von chlorsaurem Kalium.

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 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. 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, durch 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 Kalium verwandelt es in jodsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat gebildet werden. Jodkalium.
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 Kaliumhydroxyd aufzulösen, wobei sich

Jodkalium und jodsaures Kalium bilden: $(6 \text{KHO}_2 + 6 \text{J} = 5 \text{KJ} + \text{KJO}_6 + 6 \text{HO})$. Zur Verwandlung des jodsauren Kaliums in Jodkalium wird der Lösung Holzkohle oder Kienruss zugemischt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand gelinde gegläht. Der Rückstand mit Wasser behandelt, nimmt das Jodkalium auf, welches durch Krystallisation rein erhalten wird. Eine andere, ebenfalls häufig in Anwendung gezo-gene Methode besteht darin, Jod mit Wasser und Eisenfeile zu behan-deln, wobei sich lösliches Eisenjodür bildet und die Lösung des letzteren mit kohlen-saurem Kalium zu zersetzen, wobei kohlen-saures Eisenoxydul sich niederschlägt und Jodkalium gebildet wird, welches aus der con-centrirten Lösung krystallisirt: $(2 \text{FeJ} + \text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_6 = 2 \text{KJ} + \text{Fe}_2 \text{C}_2 \text{O}_6)$.

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

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

Jodkalium
ist ein sehr
wichtiges
Arznei-
mittel.
Fluor-
kalium.

Fluorkalium: KFl. Krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln. Schmeckt scharf salzig und zerfließt an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt.

Wird erhalten durch Behandlung von kohlen-saurem Kalium mit wäs-seriger Fluorwasserstoffsäure in Gefäßen von Silber oder Platin.

Kieselfluor-
kalium.

Kieselfluorkalium: KFl, SiFl₂. Weisses, fast unlösliches Pulver. Gibt beim Erhitzen mit Kalium Silicium. Wird erhalten durch Sättigen von Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

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

- KS = Einfach-Schwefelkalium.
- KS₂ = Zweifach-Schwefelkalium.
- KS₃ = Dreifach-Schwefelkalium.
- KS₄ = Vierfach-Schwefelkalium.
- KS₅ = Fünffach-Schwefelkalium.

Kalium und Schwefel zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter starker Feuerentwickelung. Welche Verbindungen dabei gebildet werden, ist von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und anderen Umstän-den abhängig.

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

Kaliumsulfuret. Kaliummonosulfuret. Einfach-Schwefelkalium: KS oder K_2S . 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:

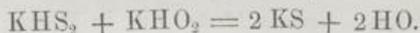


Es reagirt stark alkalisch und ist die stärkste Sulfobase.

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



Als dem Kaliumhydroxyd proportionales Kaliumhydrosulfid erhält man es, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt: $KHO_2 + 2HS = 2HO + KHS_2$. Aus der concentrirten Lösung schießt es in gelbbraunen Krystallen an. Ist ebenso ätzend und alkalisch wie Aetzkali und sehr zerfliesslich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese stärkste aller Sulfobasen. Theilt man eine Lösung von Aetzkali in zwei gleiche Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nach der Formelgleichung:



Kaliumpentasulfuret. Fünffach-Schwefelkalium: KS_5 oder K_2S_5 . 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 Kalium und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine braune spröde Masse, die Schwefelleber der älteren Pharmacopöen. Sie besteht aus einem Gemenge von $\frac{1}{4}$ schwefelsaurem Kalium und $\frac{3}{4}$ Fünffach-Schwefelkalium. Erhitzt man bei dieser Operation nicht bis zur Rothgluth, so entsteht Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium:



Einfach-Schwefelkalium.

Ist ein Pyrophor.

Kaliumhydrosulfid.

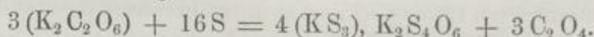
Fünffach-Schwefelkalium.

Setzt man zu dem Gemenge von kohlenurem 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 Kaliumhydroxyd. 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 Kalium, gleichzeitig setzt sich Schwefel ab.

Das Fünffach-Schwefelkalium wird als Schwefelleber: *Hepar Sulfuris kalium*, in der Medicin zu Schwefelbädern angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung der Schwefelmilch. Durch 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 Kalium: $2\text{KS}_3, \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kohlenurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefel dargestellt:



Selen- und
Phosphor-
kalium.

Selenkalium, KSe oder K_2Se , 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.

Kalium-
amid.

Kaliumamid, NH_2K . 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.

Legirun-
gen 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.

Rubidium.

Symb. Rb. Aequivalentgewicht = 85,36. Atomgewicht = 85,36.
 Specificisches Gewicht 1,52.

Silberglänzendes Metall mit einem Stich ins Gelbe. Läuft an der Luft augenblicklich an und verbrennt 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. Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff, während ihrer spectralanalytischen Untersuchungen 1861 entdeckt und später von Bunsen in seinen chemischen Beziehungen näher untersucht.

Geschichtliches.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Sauerstoff.

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

Rubidiumhydroxyd. Rubidiumoxydhydrat.

RbHO_2 oder RbO, HO	RbHO
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 102,36.	Molekulargewicht = 102,36.

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 kaustisch, zerfließt

Eigenschaften.

an der Luft und verhält sich überhaupt dem Kalihydrat vollkommen ähnlich. Zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in einfach-, dann zweifach-kohlensaures Rubidium.

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

Verbindungen des Rubidiums mit Säuren.

Rubidiumsälze.

*Rubidium-
salze.*

Die Rubidiumsälze sind den Kaliumsälzen 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 Rubidiumsälze 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, die eine bei 12 und die andere bei 14 der Scala und zwei indigoblaue Linien von grosser Farbenintensität, die eine bei 140 und die andere bei 142 der Scala. Die Rubidiumsälze 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, sowie in der Thee- und Kaffeeasche aufgefunden.

Von den Salzen des Rubidiums sind folgende dargestellt:

Neutrales kohlensaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$ oder $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ RbO, C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ 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 kohlensaures Rubidium: $\text{HRbC}_2\text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$ oder $\text{HRbC}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{RbO, HO, C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ Glasglänzende luftbeständige Krystalle von schwach alkalischer Reaction und kühlendem Geschmack, beim Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Rubidium: RbNO_5 oder RbN_2O_7 oder RbO, NO_5 . Krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, sich sonst wie Salpeter verhaltend, etwas leichter löslich in Wasser als dieser.

Schwefelsaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{Rb}_2\text{S}\Theta_4$ oder 2RbO , S_2O_6 . 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 Rubidium, HRbS_2O_8 oder $\text{HRbS}\Theta_4$ oder $\text{HO},\text{RbO},\text{S}_2\text{O}_6$, verhält sich dem sauren Kalisalz vollkommen analog. Es geht durch Erhitzen in das neutrale Salz über.

Chlorsaures Rubidium: RbClO_6 oder $\text{RbCl}\Theta_3$ oder RbO,ClO_5 . Luftbeständige unangenehm salzig-kühlend schmeckende Krystalle.

Ueberchlorsaures Rubidium: RbClO_8 oder $\text{RbCl}\Theta_4$ oder RbO , ClO_7 . In Wasser schwierig lösliches Krystallpulver, in schwacher Rothgluth sich in Sauerstoff und Chlorrubidium zersetzend.

Borsaures Rubidium: $\text{Rb}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14} + 12\text{ aq.}$ oder $\text{Rb}_2\text{Bo}_4\Theta_7 + 6\text{H}_2\Theta$ oder $\text{RbO},2\text{BO}_3 + 6\text{ aq.}$ 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.

Chlorrubidium-Platinchlorid, $\text{RbCl},\text{PtCl}_2$, erhält man durch Fällung der Chlorrubidiumlösung 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 Chlorrubidium durch kochendes Wasser ausgezogen.

C a e s i u m .

Symb. Cs. Aequivalentgewicht = 133. Atomgewicht = 133. Specif. Gewicht nicht bestimmt.

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.

Eigen-
schaften

Vorkommen.

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

Geschichtliches.

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

Verbindungen des Caesiums.

Caesium und Sauerstoff.

Caesiumhydroxyd, CsHO_2 , CsO , HO oder $\text{CsH}\Theta$, wird wie das Rubidiumhydrat erhalten. Undeutlich krystallisirte zerfliessliche, höchst kaustische Masse, welche Platin und Glas angreift. Verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumhydrat völlig analog, ist namentlich auch in Alkohol leicht löslich.

Verbindungen des Caesiums mit Säuren.

Caesiumsalze.

Caesiumsalze.

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 intensiv scharf begrenzte blaue Linien zeigt. Dieselben liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und G des Sonnenspectrums und zwar die erste bei 109, die zweite bei 112 der Scala (vergl. die Spectraltafel). 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 Caesium, $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Cs}_2\text{C}\Theta_3$ oder 2CsO , C_2O_4 , 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 Caesium ist in absolutem Alkohol löslich, während das kohlen-saure Rubidium darin unlöslich ist (Weg zur Trennung beider).

Saures kohlen-saures Caesium, $\text{CsHC}_2\text{O}_6 + 2\text{aq.}$ oder $\text{CsHC}\Theta_3 + \text{H}_2\Theta$ oder HO , CsO , $\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{aq.}$, grosse gestreifte luftbeständige prismatische Krystalle, durch Erhitzen in das neutrale Salz übergehend.

Salpetersaures Caesium, CsNO_6 oder $\text{CsN}\Theta_3$ oder 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 Caesium, $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder Cs_2SO_4 oder 2CsO , S_2O_6 , bündelförmig gruppirte Krystalle, leichter löslich in Wasser als das Kalisalz, verhält sich im Uebrigen dem Rubidiumsals gleich. Das saure schwefelsaure Caesium, CsHS_2O_8 oder CsHSO_4 oder $\text{HO}, \text{CsO}, \text{S}_2\text{O}_6$, bildet Prismen des rhombischen Systems, schmeckt und reagirt stark sauer, 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 Chlorplatincaesium 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 Caesium auflöst, das kohlen saure Rubidium ungelöst lässt.

N a t r i u m.

Symb. Na. Aequivalentgewicht = 23. Atomgewicht = 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 wachsweches 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 Natriumhydroxyd 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 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 kohlsaurem Natrium 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 kugeligen 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
Na O = Natriumoxyd	23	: 8
NaO ₂ = Natriumsuperoxyd	23	: 16

Natriumoxyd.
Natron.

Natriumoxyd.

Syn. Natron.

NaO	Na ₂ O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 31.	Molekulargewicht = 62.

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

Natriumhydroxyd.

Syn. Natriumoxydhydrat. Natronhydrat. Aetznatron. Natron-Aetzstein.

NaHO ₂ oder NaO, HO	NH O
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 40.	Molekulargewicht = 40.

Natronhydrat.

Die Eigenschaften des Natriumhydroxyds stimmen mit denen des Kaliumhydroxyds überein. Es ist nicht so zerfliesslich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in kohlsaures Na-

trium, ein ebenfalls nicht zerfliessliches Salz. Die wässrige Lösung des Natriumhydroxyds führt den Namen Natronlauge, oder *Liquor Natri caustici*. Natronlauge.

Vorkommen. Weder Natriumoxyd noch Natriumhydroxyd finden sich als solche in der Natur. Vorkommen.

Darstellung. Die kaustische Natronlauge erhält man, indem man eine Auflösung von kohlen saurem Natrium unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) in Berührung lässt. Darstellung.



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

Verbindungen des Natriums mit Säuren.

Natriumsalze.

Syn. 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 Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums und dem Theilstrich 50 der Scala 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 Natriumsalze sind folgende:

Kohlensaures Natrium. Kohlensaures Natron.

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

Neutrales kohlensaures Natrium. Neutrales Natriumcarbonat. Neutrales kohlensaures Natron. Soda: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 20\text{aq.}$

Soda. oder $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{NaO}, \text{C}_2\text{O}_4 + 20\text{aq}$. 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 Procent 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 Natrium, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht. In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von 36°C . tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Lässt man es 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. Es schmeckt und reagirt alkalisch.

Vorkommen.

Vorkommen. Das kohlen-saure Natrium 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 Natrium und Chlornatrium viel kohlen-saures Natrium enthalten. In anderen Gegenden wittert es in grossen Mengen aus der Erde aus und ist auch aus Mauern auswitternd beobachtet. Das neutrale kohlen-saure Natrium 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 Salz gewonnen.

Darstellung.

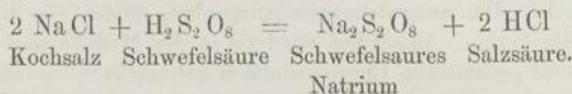
Darstellung. Gegenwärtig gewinnt man beinahe alle Soda durch ein Verfahren, welches eben so sinnreich als ökonomisch ist und die natürliche Soda entbehrlich macht. Dieses zur Zeit der Continentsperre, die den Preis der natürlichen Sodasorten ausserordentlich in die Höhe trieb, von Leblanc entdeckte Verfahren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

Leblanc's
Verfahren.

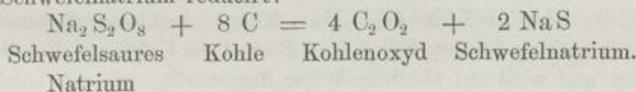
Man verwandelt Kochsalz: Chlornatrium, durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff und setzt das so gewonnene schwefelsaure Natrium in eigens construirten Flammöfen, den Sodaöfen, durch ein Gemenge von kohlen-saurem Calcium und Kohle in kohlen-saures Natrium und eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk (Calciumoxyd) um.

Der Process der Sodabereitung zerfällt in drei Perioden, von welchen die beiden letzteren in der Ausführung zusammenfallen.

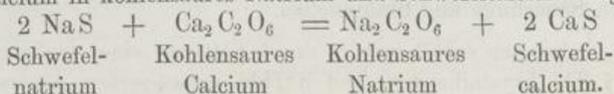
- I. In der ersten Periode wird Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandelt:



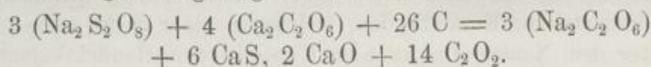
- II. In der zweiten Periode wird das schwefelsaure Natrium durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt:



- III. In der dritten Periode wird das Schwefelnatrium durch kohlen-saures Calcium in kohlen-saures Natrium und Schwefelcalcium umgesetzt:



In der Ausführung selbst fallen die zweite und dritte Periode zusammen, indem das schwefelsaure Natrium in einer Operation mit Kohle und kohlen-saurem Calcium gleichzeitig behandelt wird. Dabei verbindet sich ferner das Schwefelcalcium, welches gebildet wird, mit einem Theil des Kalks zu einer unlöslichen Doppelverbindung: $3 \text{CaS}, \text{CaO}$, so dass durch obige Formelgleichungen die Theorie des Verfahrens wohl richtig erläutert ist, in der Praxis aber der Vorgang etwas complicirter erscheint. Die Zersetzung geht thatsächlich in einer Weise vor sich, die durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt wird:



Die durch diese Operationen gebildete, steinharte geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, welches das kohlen-saure Natrium löst, während die Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk ungelöst bleibt. Durch Abdampfen der Laugen wird die Soda krystallisirt erhalten.

Die Sodafabrikation ist einer der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, und liefert ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens der chemisch-technischen Operationen. Bei der Sodaproduction gewinnt man Salzsäure als Nebenproduct. Diese lässt man aber nicht verloren gehen, sondern verwerthet sie entweder als solche, oder benutzt sie zur Chlor-entwicklung mit Braunstein, indem man nebenbei Chlorkalk fabricirt. Da zur Umwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron Schwefel-säure erforderlich ist, so fabriciren die Sodafabrikanten diese Säure, statt

Die Soda-fabrikation bietet ein prägnantes Beispiel des Ineinandergreifens chemisch-technischer Operationen dar.

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.

Saures kohlen-saures Natrium. Saures Natriumcarbonat. Saures kohlen-saures Natron. Natronbicarbonat: NaHC_2O_6 oder NaHCO_3 oder $\text{HO, NaO, C}_2\text{O}_4$. 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 Säuerlinge und Stahlquellen.

Am einfachsten erhält man es durch Sättigen eines innigen Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem und 3 Thln. entwässertem neutralen kohlen-sauren Natrium 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. Es wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist ein Bestandtheil der sogenannten Brausepulver.

Brause-
pulver.

Anderthalb-
kohlen-
saures
Natron.

Anderthalb-kohlen-saures Natrium. Anderthalb-kohlen-saures Natron. Natriumsesquicarbonat: $2(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6), \text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{ aq.}$ oder $2(2\text{NaO, C}_2\text{O}_6). 2 \text{ HO, C}_2\text{O}_4 + 6 \text{ aq.}$ Dieses Salz 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.

Schwefel-
saures
Natron.

Neutrales schwefelsaures Natrium. Neutrales Natriumsulfat. Neutrales schwefelsaures Natron. Glaubersatz: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 20 \text{ aq.}$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 10 \text{ H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ NaO, S}_2\text{O}_6 + 20 \text{ aq.}$ Findet sich im Handel in grossen, durchsichtigen, klaren, monoklinometrischen Krystallen, die 55,76 Proc. Krystallwasser 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 Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack und wirkt abführend. Es wird daher als Arzneimittel gebraucht. In Wasser ist es 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 20 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 Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen, giebt eine glasige amorphe Masse, die, in siedendheissem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung ein krystallisiertes Doppelsalz absetzt.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzsoolen, so wie sich auch geringe Mengen desselben in 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 es direct durch Sättigung von Natronhydrat oder kohlsaurem Natrium 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 Natrium auskrystallisirt. Das Salz wird bei der Soda- und Glasfabrikation und als Arzneimittel angewendet.

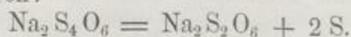
Saures schwefelsaures Natrium. Saures Natriumsulfat. Saures schwefelsaures Natron: $\text{H NaS}_2\text{O}_8$ oder H NaSO_4 oder $\text{HO, NaO, S}_2\text{O}_6$. Wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Natron noch ebenso viel Schwefelsäure setzt, als es bereits enthält, und 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.

Unterschwefligsaures Natrium. Unterschwefligsaures Natron. Natriumhyposulfit: $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder $2 \text{NaO, S}_4\text{O}_4$. 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 schwefelsaures Natron. An der Luft stark erhitzt, brennt es mit blauer Flamme. Löst sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung

Unter-
schweflig-
saures
Natron.

setzt in verschlossenen Gefässen Schwefel ab und verwandelt sich in schwefligsaures Natron:



Bei Luftzutritt setzt sich Schwefel ab und das schweflige saure Natrium oxydirt sich zu schwefelsaurem Natrium.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium 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 unterschwefligsaurem 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 schwefelsaures Salz umsetzt. Daher der Name Antichlor, unter welchem es in den Handel kommt.

Antichlor.

Salpetersaures Natron.

Salpetersaures Natrium. Salpetersaures Natron. Natriumnitrat. Syn. Chilialpeter: NaNO_3 oder NaNO_3 oder NaO, NO_2 . Krystallisirt in zuweilen würfelförmlichen Rhomboëdern und hat daher auch den Namen cubischer 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 Kalialpeter kann man daraus gewinnen, indem man Lösungen von salpetersaurem Natrium und kohlen-saurem Kalium vermischt. Es bildet sich dabei kohlen-saures Natrium und salpetersaures Kalium, welches letzteres Salz sich beim vorsichtigen Eindampfen und Abkühlen der eingedampften Lösung in Krystallen ausscheidet:



auch durch Chlorkalium kann man daraus Kalialpeter gewinnen.

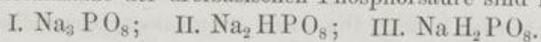
Zur Fabrikation des Schiesspulvers eignet sich das salpetersaure Natron nicht, da es aus der Luft leichter Wasser anzieht, hygroskopisch ist und sich weniger leicht entzündet. Von diesem Salze finden sich in einigen Fuss mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, 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 Chilialpeter her. Direct erhält man es durch Sättigen von Natriumhydroxyd oder von kohlen-saurem Natron mit Salpetersäure.

Natriumsalze der Phosphorsäuren.

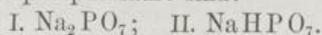
Die Verbindungen des Natriums mit der Phosphorsäure sind denen des Kaliums mit dieser Säure analog. So wie bei den Kalisalzen haben wir die Natriumsalze der dreibasischen oder gewöhnlichen Phosphorsäure, die der zweibasischen oder Pyrophosphorsäure, und endlich die der einbasischen oder Metaphosphorsäure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

Natrium-
salze der
Phosphor-
säuren.

Die Natriumsalze der dreibasischen Phosphorsäure sind folgende:



Die Salze der Pyrophosphorsäure sind:

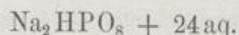


Das metaphosphorsaure Natron ist:

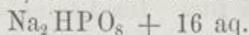


Von diesen Salzen ist unter dem Namen **gewöhnliches phosphorsaures Natrium** oder **phosphorsaures Natron** der Officinen, sowie unter der neueren Bezeichnung: **Hydrodinatriumphosphat**, bekannt die Verbindung:

Gewöhn-
liches phos-
phorsaures
Natrium:
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
+ 24 aq.



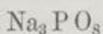
Dieses Salz bildet grosse, klare, leicht verwitternde Krystalle von kühlend salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. Seine 24 Aequivalente Wasser, dem Gewichte nach 60,33 Proc. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° C. weg, ein weiteres aus dem unzersetzten Wasserstoff der Säure stammendes geht erst beim Glühen des Salzes fort. Lässt man das Salz bei + 31° C. krystallisiren, so enthält es dann nur 17 Aeq. Wasser; es hat also dann die Formel



Mit salpetersaurem Silber giebt das gewöhnliche phosphorsaure Natrium einen gelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber.

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 Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction und Abdampfen, wobei es sich in Krystallen abscheidet. Der noch unzersetzte Wasserstoff in diesem Salze kann durch Basen vertreten werden.

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

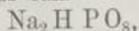


Dreibasi-
sches phos-
phorsaures
Natrium.

Trinatriumphosphat in dünnen Prismen, in welchem also alle 3 Wasserstoffäquivalente der Säure durch Natrium vertreten sind. Dasselbe enthält ebenfalls 24 Aeq. Krystallwasser und es ist demnach seine eigentliche Formel:

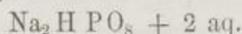


Wird dagegen der Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums eben so viel Phosphorsäure zugesetzt, als es bereits enthält, und hierauf abgedampft, so krystallisirt das Salz



Saures
phosphor-
saures
Natrium.

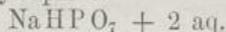
welches auch wohl als saures phosphorsaures Natrium oder Dihydro-natriumphosphat bezeichnet wird. Dieses Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und die Lösung desselben röthet Lackmus. Es enthält 2 Aeq. Krystallwasser, so dass die Formel des krystallisirten Salzes:



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

Pyrophos-
phorsaures
Natrium,
2 Na, PO₆
+ 10 aq.

Pyrophosphorsaures Natrium: $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{aq.}$ oder $2\text{NaO}, \text{PO}_5 + 10\text{aq.}$ Farblose, an der Luft nicht verwitternde Krystalle, in Wasser weniger leicht löslich als das gewöhnliche phosphorsaure Natron, alkalisch reagirend und mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber gebend. Durch Glühen dieses Salzes, oder auch durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums wird es im wasserfreien Zustande erhalten, wobei es in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Wird das saure Salz Hydro-Natriumpyrophat:



bis auf 190 bis 204° C. erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser.

Metaphos-
phorsaures
Natrium,
NaPO₆.

Metaphosphorsaures Natrium: NaPO_6 oder NaO, PO_5 . Man erhält dieses Salz durch Glühen des sauren phosphorsauren Natriums: $\text{NaH}_2\text{PO}_8 + 2\text{aq.}$, als ein wasserhelles, in Wasser leicht lösliches und an der Luft zerfliessliches Glas. Die Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber.

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.

Unterchlori-
gisaures
Natrium.

Unterchlorigsaures Natrium. Unterchlorigsaures Natron: NaClO_2 oder $\text{NaCl}\Theta$ oder NaO, ClO . Bis jetzt nur in Lösung bekannt und dann eine gelblich-grüne, chlorartig riechende und stark bleichende Flüssigkeit darstellend (Chlornatronflüssigkeit, *Eau de Labarraque*), beim Kochen sich entfärbend und Chlor entwickelnd.

Bildet sich durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von kohlen-saurem Natron. Die Auflösung enthält unzersetztes kohlen-saures Natrium und Chlornatrium, ist also kein reines unterchlorigsaures Natrium. Auch durch Behandlung von Chlorkalk mit kohlen-saurem Natrium 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 Natrium. Man kennt zwei Verbindungen der Borsäure mit dem Natrium: ein sogenanntes neutrales und ein saures oder zweifachborsaures Natron. Beide sind anomale Salze und entsprechen nicht der normalen Borsäure: HBO_6 , sondern zwei Säuren des Bors, welche sich zu jener ähnlich verhalten, wie die Pyro- und Metaphosphorsäure zur dreibasischen: $\text{H}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14}$ und HBO_4 . Das wichtigste Salz ist das der ersteren Säure entsprechende, unter dem Namen Borax bekannte.

Borsaures Natrium. Saures borsaures Natron. Borax: $\text{Na}_2\text{Bo}_4\text{O}_{14} + 20\text{aq.}$ oder $\text{Na}_2\text{Bo}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaO}, 2\text{BoO}_3 + 10\text{aq.}$ Farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monoklinometrische Krystalle, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme 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 10 Aeq. Krystallwasser enthalten (octaëdrischer Borax).

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 (Italien) aus Borsäure und kohlensaurem Natrium dargestellt.

Der Borax ist ein technisch wichtiges Salz, indem er zum Löthen der Metalle und als Fluss bei der Reduction von Metalloxyden häufige 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 Glasfabrikation 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 Borax mit borsauerm Kalk bildet ein unter dem Namen Boronatrocalcit bekanntes Mineral.

Kieselsaures
Natron.

Kieselsaures Natrium. Kieselsaures Natron. Natriumsilicat. 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 wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlen-saurem Natron mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natrons führt den Namen Natronwasserglas und wird wie das Kaliwasserglas angewendet.

Natron-
wasserglas.

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

Chlor-
natrium.

Chlornatrium. Kochsalz. Steinsalz. Seesalz: NaCl . 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 löslich. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Natrium umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der künstlichen Soda dient.

Vorkom-
men.

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 fliesend, 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 Harn.

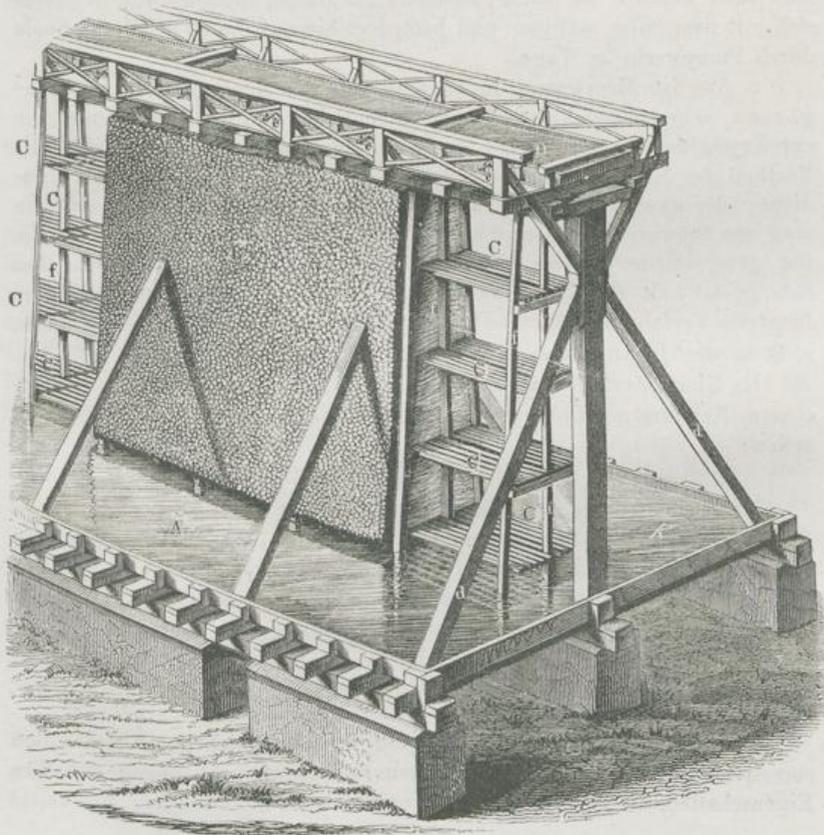
Wegen seiner ausgedehnten Anwendung in unseren Haushaltungen zum Würzen der Speisen, zur Seifenbereitung, ferner in der Landwirthschaft als Düngsalz, als Futterzusatz, in der künstlichen Sodafabrikation u. s. w. wird das Kochsalz im Grossen gewonnen und zwar

a. bergmännisch als Steinsalz,

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 herunter-

Gewinnung.
Berg-
männisch.
Salinen-
betrieb.

Fig. 176.



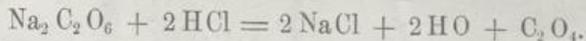
Gradir-
häuser.

tropft, 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 heissen Gradirhäuser. Fig. 176 (a. v. S.) zeigt ein Gradirwerk mit einem Stücke der Dornenwand. Die Soole fließt aus den Reservoirs *D*, die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, in Rinnen auf der Höhe des Gradirwerkes und von hier aus auf die Dornen *B*, wo sie in feine Tropfen vertheilt und in Folge der ausserordentlichen Flächenvermehrung, namentlich bei trockener mässig bewegter Luft sehr rasch verdunstet. Die so concentrirte Lauge sammelt sich in dem Bassin *A* allmählich an, in welchem die Dornenwand steht. 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 Steinsalzlager 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 Natrium mit Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen zur Krystallisation:



Die bedeutendsten Steinsalzbergwerke sind die zu Wieliczka in Polen, Cardona in Spanien und die erst in neuerer Zeit eröffneten zu Stassfurt bei Magdeburg und in der Gegend von Erfurt. 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 Fluor-
natrium.

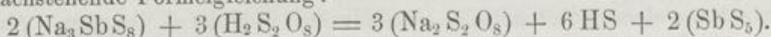
Jod-, Brom- und Fluornatrium verhalten sich ganz analog den correspondirenden Kaliumverbindungen, ebensowohl in Bezug auf ihre Eigenschaften, als auch auf ihr Vorkommen.

Verbindungen des Natriums mit Schwefel.

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

Sulfantimonsaures Natrium. Antimonsulfid - Schwefelnatrium. Schlipp'sches Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_8 + 18 \text{ aq.}$ oder $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9 \text{ H}_2\text{O}$ oder $3 \text{ NaS, SbS}_5 + 18 \text{ aq.}$ 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 orangerother Niederschlag. Es wird deshalb diese Verbindung zur Darstellung des Goldschwefels benutzt. (Vgl. S. 289.) Die Fällung durch Säuren erläutert nachstehende Formelgleichung:



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

L i t h i u m.

Symbol Li. Aequivalentgewicht = 7. Atomgewicht = 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. Eigenschaften.

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

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. Darstellung.

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 ge- feilten 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 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 dergl. abgelöst. Auf diese Weise läst sich, da man diese Operation alle drei Minuten wieder- holen 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.

Geschicht-
liches.

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 Bun- sen 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 Lithiumhydroxyd oder Lithion- hydrat: LiHO_2 oder $\text{LiH}\Theta$ oder LiO, HO , stellt eine weisse, durch- sichtige, 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.

Lithium- oder Lithionsalze.

Lithion-
salze.

Sind meist farblos, leichter schmelzbar als die entsprechenden Kali- und Natronsalze, feuerbeständig, grossentheils in Wasser löslich (das

kohlensaure und phosphorsaure Lithion schwierig) und färben die Wein-
geist- und Löthrohrflamme schön carminroth. Ihr Flammenspectrum
zeigt eine sehr charakteristische prächtig carminrothe, zwischen den
Fraunhofer'schen Linien B und C des Sonnenspectrums und bei 31 der
Scala (Natriumlinie bei 50) liegende und eine schwache gelbe Linie, wel-
che aber nicht mit der gelben Natronlinie zusammenfällt, sondern bei 46
der Scala liegt. Wegen der Schwerlöslichkeit des kohlensauren und phos-
phorsauren Lithiums werden die Auflösungen der übrigen Lithiumsalze in
concentrirtem Zustande durch kohlensaures Ammonium und durch phos-
phorsaures Natrium gefällt.

Die Lithionsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in
geringen Mengen. Wahrscheinlich an Kieselsäure gebunden findet sich
das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin,
an Phosphorsäure gebunden im Triphylin und Amblygonit. Ausserdem
ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge
in einer englischen Mineralquelle bei Redrouth in Cornwall, welche inner-
halb 24 Stunden 400 Kilo Chlorlithium liefern soll, 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 Lithium: $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_6$ oder $\text{Li}_2\text{C}\Theta_3$ oder $2\text{LiO}, \text{C}_2\text{O}_4$. Kohlensau-
res Lithium.
Weisse Masse, bei dunkler Rothgluth schmelzend, schwach, aber deut-
lich alkalisch schmeckend und reagirend, bedarf 100 Thle. Wasser zur
Lösung. Kann beim langsamen Abdampfen auch krystallisirt erhalten
werden.

Salpetersaures Lithium: LiNO_6 oder $\text{LiN}\Theta_3$ oder LiO, NO_5 . Salpeter-
saures Lithium.
Rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen von salpeterähnlichem Ge-
schmack.

Schwefelsaures Lithium: $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{aq.}$ oder $\text{Li}_2\text{S}\Theta_4 +$ Schwefel-
 $\text{H}_2\Theta$ oder $2\text{LiO}, \text{S}_2\text{O}_6$. Glänzende, rhombische, in Wasser leicht lösliche
Säulen. Beim Erhitzen verknistern sie und verlieren ihr Krystallwasser.
Auch ein saures Salz kann dargestellt werden.

Phosphorsaures Lithium: $\text{Li}_3\text{PO}_8 + \text{aq.}$ oder $\text{Li}_3\text{P}\Theta_4 +$ Phosphor-
 $\frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$ oder $3\text{LiO}, \text{PO}_5 + \text{aq.}$ Weisses, schweres, körniges Krystall-
pulver, welches bei 100°C. sein Krystallwasser vollständig verliert. Be-
darf zur Lösung 2539 Thle. reinen und 3920 Thle. ammoniakhaltigen
Wassers.

Chlorlithium: LiCl . Krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelz-
bar, 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.

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

Anhang zu den Metallen der Alkalien.

Ammonium: NH_4 .

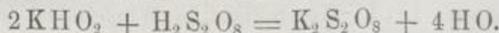
Die wässrige Auflösung des Ammoniaks verhält sich wie ein Oxydhydrat eines Alkalimetalls.

Wir haben gesehen, dass die wässrige Auflösung des Ammoniakgases: das sogenannte kaustische Ammoniak, oder der Ammoniakliquor, eine laugenhaft schmeckende, kaustisch, 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 kaustischen Alkalien, oder der sogenannten Hydroxyde (Oxydhydrate) der Alkalimetalle zusammenfallen. Dem kaustischen Ammoniak kommt aber überdies noch die Fähigkeit zu, Säuren genau so und ebenso vollständig zu neutralisiren, als dies die kaustischen Alkalien thun. Neutralisirt man eine beliebige Säure durch kaustisches 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 Hydroxyd 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 sogenannte Hydratwasser der Säure nicht abgeschieden.

Wir haben bereits auseinandergesetzt, dass, wenn eine Säure sich mit einer Base zu einem Salze vereinigt, dabei Wasser abgeschieden wird. Wenn aber das Ammoniak sich mit einer Säure zu einem Salze vereinigt, so findet dabei eine Abscheidung von Wasser nicht statt. Wir haben demnach hier einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten des Ammoniaks gegen Säuren, gegenüber dem entsprechenden Verhalten der Metalloxyde.

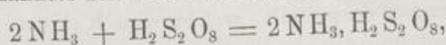
Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure erhalten wir schwefelsaures Kalium und Wasser:



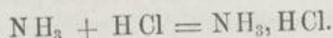
Durch Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wir Chlorkalium und Wasser:



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



und durch Neutralisation von Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure sogenanntes chlorwasserstoffsäures Ammoniak:



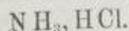
Nun hat man aber gewichtige Gründe, anzunehmen, dass auch eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff bestehe, die auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Wasserstoff enthält, und deren Formel demnach:



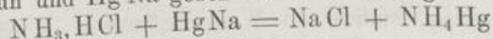
wäre.

Diese Verbindung: das Ammonium, ist zwar im freien Zustande nicht genau 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 muss, 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 Ammoniaks ist:



NH_3, HCl nun und HgNa geben nach der Formelgleichung



Chlornatrium und Quecksilberamalgam.

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

Das Ammonium verhält sich wie ein Metall.

In jüngster Zeit hat man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Kalium oder Natrium, in zugeschmolzenen Röhren und bei niederer Temperatur Verbindungen dargestellt, welche man Kalium- und Natriumammonium nennt und die als Ammonium betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Kalium oder Natrium ersetzt ist, deren Formel demnach NH_3K und NH_3Na geschrieben werden muss. Man hat ferner durch wechselseitige Einwirkung von Chlorsilberammoniak und Natrium, auf ein Gemisch der Chloride des Baryums, Kupfers, Quecksilbers und Silbers, Baryum-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberammonium, als schon bei gewöhnlichem Drucke und mittlerer Temperatur sich von selbst zersetzende dunkelrothe oder blaue metallglänzende Flüssigkeiten erhalten und glaubte endlich auch das freie Ammonium, durch Behandlung von Chlorammonium mit Kalium- oder Natriumammonium im zugeschmolzenen Rohre und bei niederer Temperatur gewonnen zu haben. Es soll eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit darstellen, welche Quecksilber auflöst, aber ausserordentlich wenig beständig ist, auch bei niederer Temperatur nur wenig Stunden sich unzersetzt hält und über 12° bis 14° sich rasch in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Die Eigenschaften dieser Körper machen eine genaue Untersuchung derselben sehr schwierig und Analysen exacterer Art so gut wie unmöglich. Es sind demnach alle diese Angaben mit Vorsicht aufzunehmen.

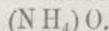
Versuche, das freie Ammonium zu gewinnen.

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

Ist nun aber 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 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.

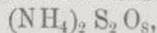
Nimmt man die Existenz eines solchen Ammoniumoxydes an, so ist dieses im kaustischen Ammoniak enthalten und es würde sich überall da, wo Ammoniak mit Wasser oder den Elementen zusammenkommt, Ammoniumoxyd bilden.

NH_3 und HO würden sich umsetzen zu:



Der Ammoniakliquor wäre demnach eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd $(\text{NH}_4)\text{HO}_2$ oder $(\text{NH}_4)\text{O}, \text{HO}$, d. h. Ammoniumoxydhydrat in Wasser.

2NH_3 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ würden sich umsetzen in:



d. h. zu schwefelsaurem Ammonium.

Wo Ammoniak endlich mit Wasserstoffsäuren in Wechselwirkung träte, vereinigte sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Ammoniak

zu Ammonium und dieses mit den Salzbildnern zu einem Haloidsalz: NH_3 und HCl gäben daher $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, d. h. Chlorammonium.

Nach dieser Theorie, welche unter dem Namen der Ammoniumtheorie bekannt ist, wären die Ammoniaksalze Ammoniumsalze.

Bei der Ammoniumtheorie handelt es sich 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; die Theorie führt nur zur Annahme zusammengesetzter Körper, die sich wie einfache verhalten und der Zweck derselben ist, eine Consequenz der Anschauung in der Betrachtung, in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlicher Verbindungen.

Es ist aber nicht zu verkennen, dass die Annahme eines Metalls, welches ein zusammengesetzter und aus zwei Metalloiden bestehender Körper wäre, eine Anomalie ist und dass 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,
	$(\text{NH}_4)\text{HO}_2$
	Ammoniumhydroxyd,
	Ammoniakliquor,
$2\text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Schwefelsaures Ammoniak,	Schwefelsaures Ammoniumoxyd,
$\text{NH}_3, \text{HNO}_6$	$(\text{NH}_4)\text{NO}_6$
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.

Alle Ammoniaksalze mit Säurestoffensäuren sind Ammoniumsalze.

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

Schematische Zusammensetzung der Formeln.

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

Ammonium- oder Ammoniaksalze.

Ammoniak-
salze.

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 wässerigen Lösung, einige schon beim blossen Liegen an der Luft, einen Theil ihres Ammoniaks. 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, in Gestalt eines Tropfens an einem Glasstabe, 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 vergl. die Bildung des Ammoniaks (S. 152). 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
Ammonium.

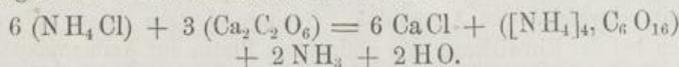
Kohlensaures Ammonium. Ammoniumsquesquicarbonat. Anderthalb kohlensaures Ammoniak: $2 ([NH_4]_2 C_2 O_6)$, $C_2 O_4$ oder $2 ([NH_4]_2 C_2 O_3)$, $C_2 O_2$ oder $2 NH_4 O, C_2 O_6$. Weisse, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzerzetzt verflüchtigend. In Wasser leicht löslich. An der Luft oder in schlecht verwahrten Gefässen verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in zweifach-kohlensaures Ammoniak oder saures kohlensaures Ammonium (NH_4)H, $C_2 O_6$, grosse, farblose, rhombische Prismen.

Das anderthalb kohlen saure Ammonium 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

Sal cornu
cervi vo-
latile.

künstlich durch Vermischen von reinem kohlen-saurem Ammonium und brenzlichem Thieröl bereitet.

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



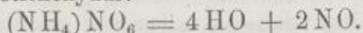
Auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammonium und kohlen-saurem Kalk und durch Destillation von gefaultem Harn kann man kohlen-saures Ammoniak gewinnen.

Schwefelsaures Ammonium. Ammoniumsulfat. Schwefel-saures Ammoniak: $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2 \text{S} \Theta_4$ oder $2 \text{NH}_4 \text{O}, \text{S}_2 \text{O}_6$. Mit denen des schwefelsauren Kalis isomorphe, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verwandelt es sich in schwefligsaures Ammonium: $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_6$, welches sublimirt, während Wasser und Stickstoff entweichen. Durch Zusatz von eben so viel Schwefelsäure, als es bereits enthält, kann das schwefelsaure Ammonium in das saure Salz: $(\text{NH}_4) \text{H} \text{S}_2 \text{O}_8$, verwandelt werden. Man erhält das schwefelsaure Ammonium durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelsäure, im Grossen fabrikmässig durch Sublimation von kohlen-saurem Ammonium 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 Ammonium.

Salpetersaures Ammonium. Ammoniumnitrat. Salpeter-saures Ammoniak: $(\text{NH}_4) \text{NO}_6$ oder $(\text{NH}_4) \text{N} \Theta_3$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, \text{NO}_5$. 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 gerade auf in Wasser und Stickoxydul:

Salpeter-saures Ammonium.



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 kohlen-saurem Ammoniak mit Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation, auch durch Einwirkung von activem Sauerstoff auf Ammoniak.

Salpetrigsaures Ammonium. Ammoniumnitrit. Salpetrigsaures Ammoniak: $(\text{NH}_4) \text{NO}_4$ oder $(\text{NH}_4) \text{N} \Theta_2$ oder $\text{NH}_4 \text{O}, \text{NO}_3$. Undeutlich krystallisirte Salzmasse, die luftbeständig ist; beim Erhitzen zerfällt das Salz in Wasser und Stickstoffgas:

Salpetrig-saures Ammonium.



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

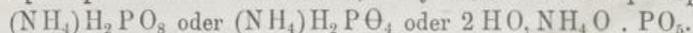
Man erhält dieses Salz durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Salmiak und Wasser, oder durch Zerlegung von salpetrigsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammoniak. Geringe Mengen dieses Salzes bilden sich bei der Einwirkung von glühendem Platin auf Ammoniakdämpfe, wenn man Platinmohr mit Ammoniak benetzt, 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 ($4\text{HO} + 2\text{N} = \text{NH}_4\text{NO}_4$).

Phosphor-
saurer Am-
monium.

Phosphorsaures Ammonium. Die Phosphorsäure verbindet sich mit Ammonium in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist das dem gewöhnlichen phosphorsauren Natrium entsprechende Salz Hydro-diammoniumphosphat:



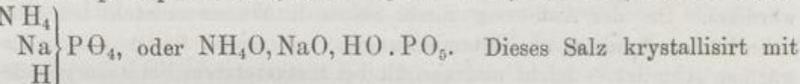
Grosse, klare, monoklinometrische Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in sich verflüchtigendes Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das saure phosphorsaure Ammonium, Dihydro-ammoniumphosphat:



Beide Salze sind den entsprechenden Kalisalzen isomorph.

Phosphor-
saurer
Natrium-
Ammonium.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Hydro-natrium-ammoniumphosphat: $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ oder $\text{NH}_4\text{NaHP}\Theta_4$ übersichtlicher



8 Aeq. Krystallwasser in wohlausgebildeten, glänzenden, monoklinometrischen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so dass metaphosphorsaures Natrium 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 phosphorsaurem Natron und Salmiak krystallisirt es.

Phosphor-
salz.

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

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 un-

zersetzt flüchtig. Sie haben einen stechend salzigen Geschmack. Starke Basen machen daraus das Ammoniak frei. Das wichtigste von den Haloidsalzen des Ammoniaks ist das

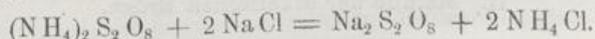
Chlorammonium. Syn. Salmiak. Salzsaures Ammoniak: Chlorammonium.
(NH₄)Cl. So wie der Salmiak in den Handel kommt, stellt er entweder ein weisses Krystallpulver, oder durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weisse Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Er krystallisirt in Octaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisirbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Der Salmiak schmeckt scharf, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Würfeln und Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und unzersetzt, ohne zu schmelzen und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation).

Das Chlorammonium ist bisher nur selten im Mineralreiche als vulcanisches 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 kaustischen 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.

Schwefel-
ammonium.

Schwefelammonium: NH_4S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Diese dem Einfach-Schwefelkalium correspondirende Verbindung stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaction dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Theil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man das Schwefelammonium, wenn man wässriges kaustisches 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.

Ammo-
niumsulf-
hydrat.

Ammoniumhydrosulfür: Ammoniumsulfhydrat: $(\text{NH}_4)\text{HS}_2$ oder $(\text{NH}_4)\text{HS}$ oder $\text{NH}_4\text{S}, \text{HS}$. 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. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält das Ammoniumhydrosulfür 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 kaustischen 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 Ammoniumhydrosulfür (Schwefelammonium der Laboratorien), so bilden sich Sulfosalze.

II. Metalle der alkalischen Erden.

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

Allgemeiner
Charakter
der Metalle
deralka-
lischen
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