

Natrii siliciei, soll das spezifische Gewicht 1,3—1,4 besitzen und frei von Natriumkarbonat sein. Schwefelwasserstoff darf die Lösung nicht verändern. Beim Vermischen mit Weingeist wird das Natriumsilikat ausgefällt, es soll sich als körnige Masse abscheiden, eine schmierige Masse würde auf ein kieselensäureärmeres Silikat hindeuten. Das Filtrat darf nicht alkalisch reagieren, was der Fall wäre, wenn die Lösung freies Natriumhydroxyd enthielte, das durch Alkohol nicht gefällt wird.

Analytisches. Wird eine Spur einer Natriumverbindung am Platindraht in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht, so wird die Flamme gelb gefärbt. Dies ist die intensivste aller Flammenfärbungen. In einem Zimmer, in dem ein Stückchen Natrium verbrannt worden ist, brennen lange Zeit hindurch sämtliche Flammen mit intensiv gelbem Licht. Das Spektrum der Flamme zeigt eine gelbe (Doppel-)Linie (s. die Spektraltafel). Rote Substanzen, wie Kaliumbichromat oder Mennige, erscheinen im Lichte der Natriumflamme fahlgelb.

Für das Natriumjon gibt es nur eine einzige Fällungsreaktion, da außer dem Natriumpyroantimoniat alle Natriumsalze leicht löslich sind. Versetzt man die neutrale, nicht zu verdünnte Lösung eines Natriumsalzes mit einer Lösung von Dikaliumpyroantimoniat, $K_2H_2Sb_2O_7$, so fällt das Dinatriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$, als farbloser, kristallinischer Niederschlag.

Kalium, K.

Atomgewicht 39,1.

Das Kalium ist als Bestandteil zahlreicher Mineralien, namentlich des Kalifeldspats und Glimmers, an der Zusammensetzung der festen Erdrinde wesentlich beteiligt. Durch Verwitterung der Gesteine gelangt es in Form löslicher Salze in die Flußläufe und schließlich ins Meer. Dessen Gehalt an Kaliumsalzen ist zwar nur gering im Vergleich mit dem an Natriumchlorid, aber beim Eindunsten abgeschlossener Meeresbecken kristallisieren zunächst die schwerer löslichen Natriumverbindungen aus, so daß eine sehr kalireiche Mutterlauge entsteht, aus der sich bei völligem Eintrocknen schließlich die Kaliumsalze in dicker Schicht abscheiden. Auf diese Weise sind die großen Kalilager Norddeutschlands entstanden, die namentlich in Staßfurt ausgebeutet werden und die bei weitem den größten Teil der in der Landwirtschaft und Industrie der ganzen Welt gebrauchten Kalisalze liefern. Dort findet sich das Kalium als Kaliumchlorid, KCl, Sylvin genannt, und in Gestalt einiger Doppelsalze, von denen der Karnallit, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und der Kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, die wichtigsten sind. Die Staßfurter Salzlager wurden früher nur des Kochsalzes wegen abgebaut, so daß die darüber lagernden Schichten von Kaliumsalzen erst abgeräumt werden mußten, man nannte sie daher Abraumsalze. Erst später wurde der hohe Wert der Kalisalze als Düngemittel erkannt, so daß deren Gewinnung heute der Hauptzweck des Staßfurter Bergbaus ist. Daß das Meerwasser nur einen geringen Gehalt an Kalium-, aber einen hohen Gehalt an Natriumsalzen aufweist, obgleich die feste Erdrinde die Verbindungen beider Elemente etwa in gleichen Mengen enthält, rührt daher, daß die löslichen Kaliumsalze, die durch Verwitterung der Silikate in den Humusboden gelangen, dort zurückgehalten werden und den Pflanzen zur

Nahrung dienen. Der Humusboden hat die Fähigkeit, Kaliumsalze ihren Lösungen zu entziehen und so fest zu binden, daß sie vom Wasser nicht fortgespült werden können, Natriumverbindungen hingegen werden aus dem Boden ausgewaschen und den Flüssen zugeführt. Die große Aufnahmefähigkeit des Bodens für Kaliumverbindungen steht im engsten Zusammenhang mit dem Nahrungsbedürfnis der Landpflanzen, die Asche der Landpflanzen besteht im wesentlichen aus Kaliumkarbonat, und wo es im Boden an Kaliumverbindungen fehlt, müssen sie ihm, wenn er ertragreich bleiben soll, als Kalidünger zugeführt werden. Besonders die Zuckerrübe, Tabak und Weinstock haben ein starkes Bedürfnis nach Kalidünger. Auch für die Ernährung der Tiere und Menschen ist das Kalium von Bedeutung, Zufuhr von Kaliumsalzen ist für den ungestörten Verlauf der Lebensprozesse unumgänglich notwendig, aber andererseits wirken große Mengen von Kaliumsalzen giftig auf einzelne wichtige Organe. Pflanzennahrung enthält viel mehr Kaliumsalze als Fleischnahrung, sehr reich an ihnen ist der Schweiß der Schafe, der auf Pottasche verarbeitet wird.

Metallisches Kalium. Für die Darstellung des metallischen Kaliums kommen dieselben Methoden in Betracht, wie für das Natrium, also heute in erster Linie die elektrolytische Zerlegung des Kaliumhydroxyds, während es früher ausschließlich auf chemischem Wege, durch Reduktion von Kaliumkarbonat beim Erhitzen mit Kohle gewonnen wurde: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$. Diese Reaktion erfordert eine sehr hohe Temperatur, da metallisches Kalium bei niedrigerer Temperatur auf Kohlenoxyd einwirkt unter Bildung einer explosiven Verbindung, des Kohlenoxydkaliums, $K_2(CO)_6$.

Das Kalium ist ein bei gewöhnlicher Temperatur wachsweches, silberweißes Metall von starkem Glanz. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,86, sein Schmelzpunkt liegt bei 62° , bei 757° verwandelt es sich in einen grünlichen Dampf. Bei Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit ist das Metall außerordentlich reaktionsfähig, es läßt daher seinen Metallglanz nur auf der frischen Schnittfläche erkennen, die sofort anläuft, indem sie sich mit einer Schicht von Hydroxyd überzieht. Es wird daher, wie das Natrium, unter Petroleum aufbewahrt. Die chemischen Eigenschaften des Kaliums gleichen denen des Natriums, doch übertrifft es dieses noch in der Neigung zur Ionenbildung. Auf Wasser wirkt es so heftig ein, daß der entwickelte Wasserstoff sich entzündet, infolge einer Beimischung von Kaliumdämpfen verbrennt er mit violetter Flamme. Wird Kalium mit Natrium zusammengeschmolzen, so entsteht eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung beider Metalle, was darauf beruht, daß der Schmelzpunkt jeder reinen Substanz durch die Beimischung einer andern herabgedrückt wird.

Auch die Verbindungen des Kaliums sind denen des Natriums sehr ähnlich. Sie sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser leicht löslich und erteilen der Flamme eine violette Farbe.

Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen.

Kaliumchlorid, KCl, Kalium chloratum, findet sich in Staßfurt als Sylvin, ferner in Verbindung mit Magnesiumchlorid als Karnallit, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, und mit Magnesiumsulfat als Kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. In reichlicher Menge ist es auch in der Melassen-

schlempe, dem salzreichen Rückstande, der bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus hinterbleibt, enthalten, auch im Meerwasser und in zahlreichen Mineralquellen kommt es vor. Das Salz dient in ausgedehntestem Maße als Kalidünger, da aber die vorhandenen Mengen Sylvin den Bedarf bei weitem nicht decken, so ist man für den Großbetrieb in erster Linie auf die Verarbeitung des Karnallits angewiesen. Dieser zerfällt schon unter der Wirkung des Wassers in Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid, das durch seine größere Löslichkeit entfernt werden kann. Der Karnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ist ein Doppelsalz, das sind lockere Verbindungen mehrerer Salze, die in bestimmten Verhältnissen zusammen kristallisieren. In Lösung verhalten sich solche Salze, als wenn jedes für sich vorhanden wäre, sie zeigen also die Reaktionen der Einzelsalze. Ist das Doppelsalz schwerer löslich als jedes der beiden Einzelsalze, so wird es aus der Lösung zuerst auskristallisieren, ist eins der Einzelsalze schwerer löslich, so scheidet sich dieses zuerst ab. Beim Abkühlen der heiß gesättigten Karnallitlösung fällt zuerst das Kaliumchlorid als das am schwersten lösliche Salz aus.

Das Kaliumchlorid kristallisiert in Würfeln, hat das spezifische Gewicht 1,98, schmilzt bei etwa 770° und ist unzersetzt flüchtig. Seine Löslichkeit ist in kaltem Wasser geringer, in heißem größer als die des Natriumchlorids. Es lösen 100 T. Wasser von 0° 28,5, bei 20° 34,3 und bei 100° 56,6 T. Kaliumchlorid. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Das Kaliumchlorid dient außer als Düngemittel zur Darstellung anderer Kaliumverbindungen, namentlich der Pottasche, des Kaliumnitrats und des Kaliumhydroxyds. Früher fand es auch medizinische Verwendung, wird aber heute kaum noch gebraucht. Die Prüfung wäre ebenso auszuführen wie beim Natriumchlorid.

Kaliumbromid, KBr, Kalium bromatum, Bromkalium. Für die Darstellung dieses Salzes kommen dieselben Reaktionen in Betracht, wie für das Natriumbromid, also entweder die Einwirkung von Brom auf Kalilauge oder die Umsetzung zwischen Eisenbromür und Kaliumkarbonat (S. 274). Das Salz kristallisiert in Würfeln und löst sich sehr leicht in Wasser (100 T. Wasser von 0° lösen 54 T., bei 100° 105 T.). Während das Kaliumbromid in Wasser nur wenig schwerer löslich ist als Natriumbromid, ist seine Löslichkeit in Weingeist im Verhältnis zu der des Natriumbromids sehr gering, es löst sich in etwa 200 T. Weingeist. Brom löst sich in Kaliumbromidlösung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, und zwar viel reichlicher als in Wasser, was auf der Bildung der unbeständigen Verbindung KBr_3 beruht. Das Kaliumbromid besitzt einen stechend salzigen Geschmack, es findet Verwendung in der Heilkunde als Nervenberuhigungsmittel und in der Photographie.

Die Prüfung entspricht der des Natrium bromatum, die Anwesenheit von Natriumsalz würde sich durch die Gelbfärbung der Flamme verraten und würde ebenso, wie ein Gehalt an Kaliumchlorid bei der Titration einen zu großen Verbrauch an Silberlösung verursachen (vgl. S. 274).

Kaliumjodid, KJ, Kalium jodatum, Jodkalium, kristallisiert in Würfeln und ist isomorph dem Kaliumchlorid und -bromid. Es besitzt das spezifische Gewicht 3, schmilzt bei etwa 700° , löst sich mit neutraler Reaktion und unter starker Temperaturerniedrigung in 0,7 T. Wasser, ferner in 12 T. Weingeist und ist von salzigem, etwas bitterem

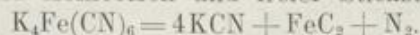
Geschmack. Seine Lösung färbt sich leicht gelb infolge Ausscheidung von freiem Jod, ebenso wie das feste Salz an feuchter Luft allmählich eine gelbe Farbe annimmt. Eine konzentrierte Kaliumjodidlösung löst Jod in reichlicher Menge auf unter Bildung von Polyjodiden, namentlich der Verbindung KJ_3 . Daß es sich hier nicht um einen einfachen Lösungsvorgang, sondern um die Entstehung einer Verbindung handelt, ergibt sich daraus, daß der Lösung beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nur wenig Jod entzogen wird, während die rein wässrige Jodlösung ihr Jod sehr leicht an Schwefelkohlenstoff abgibt. Das Jod ist indessen nur sehr locker gebunden, so daß die Lösung alle Reaktionen des freien Jods zeigt (vgl. S. 101).

Die Darstellung des Kaliumjodids geschieht analog der des Natriumjodids. Für die Darstellung im kleinen Maßstabe übergießt man 10 T. Eisenfeile in einem Kolben mit 80 T. Wasser und trägt allmählich soviel Jod ein, daß auf 1 Atom Eisen $1\frac{1}{2}$ Atome Jod kommen, so daß ein Teil des Eisens ungelöst bleibt, und erwärmt gelinde. Die FeJ_2 -Lösung wird abfiltriert und im Filtrat wird nochmals der dritte Teil der zuerst angewandten Jodmenge gelöst, was zur Bildung von Eisenjodürjodid führt: $3FeJ_2 + J_2 = Fe_3J_6$. Diese Flüssigkeit gießt man langsam in eine siedende Lösung von Kaliumbikarbonat (auf 1 Atom Jod 1 Mol. $KHCO_3$) in 120 T. Wasser. Die Flüssigkeit muß jetzt schwach alkalisch sein, sonst muß noch etwas Kaliumbikarbonat zugesetzt werden. Dann wird filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die Überführung des Eisenjodürs in Eisenjodürjodid vor der Fällung hat den Zweck, das Eisen nicht als schleimiges Eisenhydroxydul, sondern als schnell absitzendes Oxyduloxyd, Fe_3O_4 , zur Ausscheidung zu bringen.

Die Prüfung entspricht der des Natriumjodids. Einen Natriumgehalt zeigt die Flammenfärbung an. Natriumjodid sowohl, wie Kaliumchlorid würden den Verbrauch an $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung bei der Titration erhöhen (S. 274). Die Titration wird am besten mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung ausgeführt (s. unter Silber).

Kaliumfluorid, KF, bildet sich bei der Neutralisation von Flußsäure mit Kalilauge. Es weicht in mancher Beziehung von den andern Halogenverbindungen des Kaliums ab, so kristallisiert es mit 2 Molekeln Kristallwasser und bildet mit Flußsäure ein saures Salz, $KF \cdot HF$ (S. 106).

Kaliumcyanid, KCN, Kalium cyanatum, Cyankalium, ist ein sehr giftiges, in Würfeln kristallisierendes Salz, das sich in Wasser sehr leicht löst und infolge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft nach Blausäure riecht. Es entsteht stets, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit metallischem Kalium erhitzt werden und bildet sich daher auch beim Glühen organischer Stickstoffverbindungen mit Kaliumkarbonat, da Kohle und Kaliumkarbonat bei hoher Temperatur unter Abscheidung von Kalium zusammen reagieren. Man stellt es durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid (gelbem Blutlaugensalz) unter Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze dar, wobei sich außer Kaliumcyanid Kohleisen und freier Stickstoff bilden:



Ganz reines Kaliumcyanid erhält man durch Einleiten von Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Ätzkali:



Die Lösung des Kaliumcyanids reagiert infolge starker hydrolytischer Spaltung stark alkalisch. Infolge der äußerst geringen elektrolitischen Dissoziation der Blausäure, die zu den schwächsten Säuren gehört, verhält sich die Lösung, als ob sie Ätzkali und Blausäure nebeneinander enthielte: $KCN + H_2O = KOH + HCN$. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Ameisensäurem Kalium:



Das Cyankalium ist in der Hitze ein kräftiges Reduktionsmittel, das viele Metalle aus ihren Oxyden abzuscheiden vermag, z. B. Blei aus Bleioxyd. Dabei geht das Kaliumcyanid in Kaliumcyanat (KCNO, cyansaures Kalium) über: $\text{KCN} + \text{PbO} = \text{KCNO} + \text{Pb}$. Das Kaliumcyanid findet eine ausgebreitete technische Verwendung, besonders zur Herstellung von Gold- und Silberbädern in der Galvanoplastik, gewaltige Mengen werden heute ferner zur Extraktion des Goldes aus den Golderzen gebraucht.

Technisch wird das Kaliumcyanid in großem Maßstabe nach dem LIEBIG'schen Verfahren durch Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit Kaliumkarbonat gewonnen. Man erhält es dann gemischt mit Kaliumcyanat, doch ist es für die meisten technischen Zwecke verwendbar:



Neuerdings ist man bestrebt, den Luftstickstoff zur Cyanidbildung zu verwenden. So entsteht Kaliumcyanid, wenn ein Gemisch von Wasserdampf und Stickstoff über erhitztes Kaliumkarbonat geleitet wird.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Man kennt zwei Sauerstoffverbindungen des Kaliums, das Kaliumoxyd, K_2O , das bei unvollständiger Oxydation des Metalls in trockenem Sauerstoff in gelblichweißen Kriställchen entsteht, und das Kaliumtetroxyd, K_2O_4 , das sich beim Verbrennen des Metalls als gelbe Masse bildet, die sich in Wasser unter Bildung von Kalilauge, Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff auflöst.

Kaliumhydroxyd, KOH, und Kalilauge. Bei der Einwirkung des metallischen Kaliums auf Wasser entsteht eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder Ätzkali, aus der dieses durch Eindampfen gewonnen werden kann: $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$. Praktisch wird es analog dem Natriumhydroxyd durch Elektrolyse einer Kaliumchloridlösung oder durch Kochen von gelöschtem Kalk mit einer Lösung von Kaliumkarbonat erhalten. Das Ätzkali (Kali causticum, Kalium hydricum) bildet eine weiße, strahlige Masse vom spezifischen Gewicht 2, die bei schwacher Rotglut schmilzt, sich bei noch höherer Temperatur verflüchtigt und sich in ihrem halben Gewicht Wasser löst. In seinen Eigenschaften gleicht es völlig dem Natriumhydroxyd und kommt wie dieses in kompakten Stücken oder in Stangen gegossen in den Handel (Kali causticum fusum). Das Kaliumhydroxyd zerfließt an der Luft, zieht sehr stark Kohlensäure an und löst sich unter Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit von sehr stark basischen Eigenschaften, der Kalilauge. Von allen leichter zugänglichen Substanzen liefert das Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung die stärkste Konzentration von Hydroxyljonen, ist also die stärkste Base und wird hierin nur noch von den Hydroxyden der seltenen Metalle Caesium und Rubidium übertroffen. Das Ätzkali ist auch in Alkohol reichlich löslich, was man zu seiner Reinigung benutzt. Das im Handel vorkommende enthält in der Regel noch geringe Mengen von Kaliumsulfat und -chlorid, und wenn es der Luft ausgesetzt war, auch Kaliumkarbonat, die in Alkohol unlöslich sind, durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhält man daher ein reines Präparat, das „Kalium hydricum alcohole depuratum“. Da die Kalilauge, besonders in der Wärme, Glas und Porzellan angreift, so muß das Eindampfen in silbernen Gefäßen geschehen. Das feste Ätzkali findet als kräftiges Ätzmittel in der Heilkunde Verwendung. Sehr ausgedehnt ist seine Anwendung in der Technik, große Mengen werden namentlich zum Verseifen der Fette

und zur Darstellung der Schmierseifen gebraucht. Die alkoholische Lösung des Ätzkalis, die Tinctura kalina, färbt sich mit der Zeit braun, da das Ätzkali zersetzend auf den Alkohol einwirkt, die Braunfärbung wird aber vermieden, wenn die Lösung im hellen Tageslicht aufbewahrt wird.

Der Liquor Kali caustici des deutschen Arzneibuchs enthält in 100 T. 15 T. Kalihydrat, entsprechend dem spezifischen Gewicht 1,138—1,140.¹ (Nach den Vorschriften der andern Pharmakopöen schwankt der Gehalt zwischen 5 und 33 %.)

Prüfung des Kali causticum fusum. Das von den Arzneibüchern vorgeschriebene Präparat braucht nicht chemisch rein zu sein, sondern kann geringe Mengen von Kaliumchlorid, -sulfat und -karbonat enthalten, doch darf die Lösung von 1 g Kaliumhydrat in 2 ccm Wasser beim Vermischen mit 10 ccm Weingeist (in verschlossenem Gefäß) auch bei längerem Stehen nur einen sehr geringen Bodensatz ausscheiden. Ein Gehalt an Kaliumkarbonat ist bei Luftzutritt unvermeidlich, doch soll er höchstens 4—5 Proz. betragen. Man löst 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser, kocht mit 15 ccm Kalkwasser und filtriert. Das Filtrat darf beim Übersättigen mit Salpetersäure keine Kohlendioxydbläschen zeigen. Das Kalkwasser enthält höchstens 0,165 Proz. Calciumhydroxyd, demnach berechnet sich aus der Gleichung $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KOH}$, daß 15 ccm Kalkwasser höchstens 0,046 g Kaliumkarbonat umsetzen, was bei Anwendung von 1 g Kali causticum einem Gehalt von 4,6 Proz. K_2CO_3 entspricht. Nitrate dürfen nicht, Sulfate und Chloride dürfen in sehr geringen Mengen zugegen sein (nur schwache Trübung mit Barium- und Silbernitrat in der Lösung des Kalium hydricum in überschüssiger verdünnter Salpetersäure). Über die Prüfung auf Tonerde s. bei Natronlauge. Der wirkliche Gehalt an Kaliumhydroxyd wird durch Titration mit Normal-Salzsäure festgestellt, er soll nicht weniger als 90 Proz. betragen.

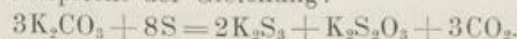
Die Prüfung des Liquor Kali caustici ist wie die des Liquor Natri caustici auszuführen.

Sulfide des Kaliums.

Das Kalium bildet, entsprechend dem Natrium, außer dem normalen Kaliumsulfid, K_2S , mehrere Polysulfide, von denen das Trisulfid, K_2S_3 , das Tetrasulfid, K_2S_4 , und das Pentasulfid, K_2S_5 , sicher bekannt sind.

Das Kaliumsulfid, K_2S , entsteht durch Reduktion des Kaliumsulfats beim Erhitzen mit Kohle: $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$. Sättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, so entsteht Kaliumhydroxyd: $\text{KOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$, das beim Eindunsten der Lösung als gelbbraune, kristallinische, an der Luft zerfließliche Masse erhalten wird. Seine Lösung reagiert stark alkalisch, es findet also Hydrolyse unter teilweiser Rückbildung von Kalilauge und Schwefelwasserstoff statt. Die Polysulfide entstehen beim Erhitzen des Kaliummonosulfids mit Schwefel oder durch Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat oder Kaliumhydroxyd mit Schwefel. Durch Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt: $\text{K}_2\text{S}_5 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{S}$.

Durch Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat mit Schwefel wird auch die **Schwefelleber** oder Hepar sulfuris, Kalium sulfuratum, gewonnen, die ein Gemisch verschiedener Kaliumpolysulfide, besonders des Trisulfids, mit Kaliumthiosulfat darstellt. Die Hauptreaktion entspricht der Gleichung:



Die Schwefelleber besteht aus leberbraunen bis gelbgrünen Stücken, die nach Schwefelwasserstoff riechen und sich in Wasser fast völlig

¹ Vgl. Tabelle XIII am Schlusse des Buchs.

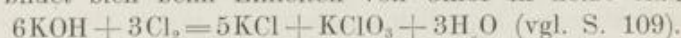
zu einer alkalisch reagierenden gelbgrünen Flüssigkeit lösen. Sie dient zu Bädern bei Hautkrankheiten, wirkt ferner erweichend auf die äußerste Epithelschicht der Haut, die Hornschicht, und vermag sogar die Haarzellen aufzulösen und als Enthaarungsmittel zu wirken (vgl. Calcium sulfuratum).

Darstellung. 1 T. Schwefel und 2 T. Kaliumkarbonat werden in einem eisernen Kessel auf dem Sandbade erwärmt. Man erhitzt mäßig bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und bis sich eine Probe in Wasser klar löst, dann noch bis zum vollständigen Schmelzen, gießt die Masse auf eine Steinplatte und bricht sie noch warm in Stücke. Ein hohes Erhitzen ist zu vermeiden, da das Kaliumthiosulfat hierbei in Pentasulfid und Kaliumsulfat zerfällt: $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$. Die Lösung des Präparats muß beim Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln. An feuchter Luft zieht es Feuchtigkeit an und gibt infolge der Einwirkung der Kohlensäure Schwefelwasserstoff ab, auch unterliegen die Kaliumpolysulfide langsam der Oxydation durch den Luftsauerstoff, wobei sie in Thiosulfat und Sulfat übergehen.

Verbindungen des Kaliums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Kaliumhypochlorit, $KClO$, unterchlorigs saures Kalium. Die Lösung dieses Salzes entsteht neben Kaliumchlorid beim Einleiten von Chlor in kalte verdünnte Kalilauge oder durch Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Chlorkalk und durch Elektrolyse einer Kaliumchloridlösung unter den beim Natriumhypochlorit beschriebenen Bedingungen (S. 277). Die Lösung führt den Namen Eau de Javelle, dort wird unter dieser Bezeichnung heute in der Regel der Liquor Natrii hypochlorosi verstanden.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, Kalium chloricum, chlorsaures Kalium, bildet sich beim Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge:



Das Kaliumchlorat ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich und kann daher leicht von dem sehr leicht löslichen Kaliumchlorid getrennt werden.

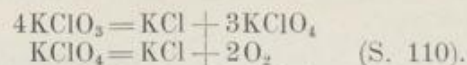
Bei dieser Darstellung geht nur der 6. Teil des Kaliums in Chlorat über und um das zu vermeiden, stellt man auch durch Einleiten von Chlor in heiße Kalkmilch zunächst das sehr leicht lösliche Calciumchlorat, $Ca(ClO_3)_2$, dar, das sich infolge der geringen Löslichkeit des Kaliumchlorats mit Kaliumchlorid umsetzt: $Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$.

Die Hauptmenge des Kaliumchlorats wird aber heute durch elektrische Zerlegung einer heißen Kaliumchloridlösung gewonnen, wobei man dafür sorgt, daß das an der Anode abgeschiedene Chlor sofort auf die an der Kathode gebildete Kalilauge einwirkt. Die Reaktionen, die sich hierbei vollziehen, lassen sich in die Gleichung zusammenfassen:



Das Salz kristallisiert in durchscheinenden Tafeln. Es löst sich bei 0° in 33 T. Wasser, bei 20° in 14 T. und bei 100° in 2 T. In Alkohol ist es sehr wenig löslich. Es schmilzt bei 370° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Durch katalytisch wirkende Beimengungen, wie Braunstein, kann diese Zersetzung sehr erleichtert werden, so daß sie sich schon bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht (S. 45). Der Zerfall in Kaliumchlorid und Sauerstoff erfolgt unter Wärmeabgabe, das Chlorat ist also gegenüber dem Chlorid die energiereichere Verbindung, und bei seiner elektrolytischen Darstellung aus dem Chlorid muß diesem die erforder-

liche Energie durch den elektrischen Strom zugeführt werden. Die Zersetzung des Kaliumchlorats beim Erhitzen vollzieht sich in zwei Stufen, indem zunächst Bildung von Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid stattfindet:



Infolge der Sauerstoffabgabe ist das Kaliumchlorat in der Hitze ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, das in der Zündholzindustrie und in der Feuerwerkerei benutzt wird. Befindet es sich in Mischung mit brennbaren Substanzen, so kann die Entzündung durch Reiben oder Schlagen ausgelöst werden, und zwar vollzieht sie sich dann unter heftiger Explosion, wovon man in der Sprengstofftechnik Gebrauch macht. Es dürfen solche Mischungen niemals durch Zusammenreiben im Mörser, sondern nur durch loses Mischen bereitet werden. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt das Kaliumchlorat Chlor: $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$, und findet daher an Stelle des Königswassers Verwendung, z. B. zur Zerstörung der organischen Substanz in der toxikologischen Analyse (S. 205). Da seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser seiner Anwendung häufig hinderlich ist, so wird es heute vielfach durch das leicht lösliche Natriumchlorat ersetzt. Das Kaliumchlorat ist von zusammenziehendem, kühlendem Geschmack. Es wirkt wegen seiner oxydierenden Wirkung als Antiseptikum, doch steht seine Wirkung hier weit hinter der des Wasserstoffperoxyds und Kaliumpermanganats zurück. Medizinisch wird es nur äußerlich angewandt, und zwar hauptsächlich bei Mund- und Rachenaffektionen. Innerlich genommen wirkt es als starkes Gift, es wird zum größten Teil durch den Harn wieder ausgeschieden, erzeugt aber im Blute starke Veränderungen. (Über die chemischen Eigenschaften des Kaliumchlorats vgl. auch Chlorsäure und Chlordioxyd.)

Prüfung. Man prüft auf Calcium, Eisen, Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, Chloride, Sulfate und Nitrate. Die Prüfung auf Nitrate kann nicht mit Eisensulfat und Schwefelsäure geschehen, da diese das Chlorat unter Bildung des gelben, explosiven Chlordioxyds zersetzt (S. 109), sondern durch Lösen des Chlorats in Natronlauge und Erwärmen mit Zink und Eisenpulver, wobei Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak eintritt, das sich durch den Geruch kenntlich macht.

Nachweis des Kaliumchlorats in Vergiftungsfällen. Das Kaliumchlorat geht sehr schnell in den Harn über und kann dort dadurch erkannt werden, daß beim Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumjodid Jod ausgeschieden wird. Erwärmt man den Harn mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure und etwas Kaliumjodid in einer mit Glasstöpsel verschlossenen starkwandigen Flasche eine halbe Stunde im Wasserbade, so läßt sich durch maÑanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods die Menge des Kaliumchlorats aus der Gleichung $\text{KClO}_3 + 6\text{KJ} + 6\text{HCl} = 7\text{KCl} + 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnen. Aus Leichenteilen, Speiseresten usw. ist das Kaliumchlorat durch Dialyse zu isolieren. Eine charakteristische Reaktion ist ferner die folgende. Versetzt man die Lösung des Chlorats mit verdünnter Schwefelsäure und Indigolösung, so tritt keine Entfärbung ein, gibt man aber schweflige Säure oder Natriumsulfit hinzu, so wird die Lösung entfärbt, da die Chlorsäure durch die schweflige Säure zu niederen Oxydationsstufen des Chlors reduziert wird, die viel unbeständiger sind, als die Chlorsäure, und oxydierend auf den Farbstoff einwirken.¹

Kaliumperchlorat, KClO_4 , überchlorsaures Kalium, entsteht bei vorsichtigem Erhitzen des Kaliumchlorats: $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$. Man erhitzt so lange, bis die zuerst geschmolzene Masse wieder zu erstarren beginnt. Das Kaliumperchlorat ist eins der wenigen schwer

¹ Über die verschiedenen Methoden der quantitativen Bestimmung vgl. WEINLAND, Anleitung für das Praktikum der Maßanalyse.

löslichen Kaliumsalze, es kann daher durch einfaches Auswaschen und Umkristallisieren vom Kaliumchlorid getrennt werden. 100 g Wasser von 0° lösen 0,7 g, bei 100° 18 g des Salzes, in Alkohol ist es praktisch unlöslich. Es dient namentlich in der Kaliindustrie zur quantitativen Bestimmung des Kaliums und zu seiner Trennung vom Natrium, dessen Perchlorat leicht löslich ist. Man versetzt zu diesem Zweck die Chloride der beiden Metalle mit einer Lösung von Chlorsäure, dampft ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Oberhalb 400° zerfällt das Perchlorat in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Die Überchlorsäure ist die beständigste der Sauerstoffverbindungen des Chlors, beim Erwärmen des Perchlorats mit Salzsäure findet keine Chlorentwicklung statt und durch Schwefelsäure wird es nur in Kaliumsulfat und Überchlorsäure zerlegt. Das Kaliumperchlorat ist daher auch in Mischung mit brennbaren Stoffen weniger gefährlich als das Chlorat und findet daher an dessen Stelle in der Sprengstofftechnik Verwendung.

Kaliumhypobromit, KBrO , entsteht beim Eintragen von Brom in kalte Kalilauge (S. 112).

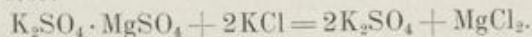
Kaliumbromat, KBrO_3 , bromsaures Kalium, wird aus Brom und heißer Kalilauge (S. 112) oder durch Elektrolyse heißer Kaliumbromidlösung dargestellt. Es bildet farblose Kristalle, die sich bei 20° in 14 T., bei 100° in 2 T. Wasser lösen.

Kaliumjodat, KJO_3 , jodsaures Kalium, läßt sich durch direkte Oxydation von Kaliumjodid erhalten. Man erhitzt ein Gemisch von Kaliumjodid mit Kaliumchlorat bis zur beginnenden Zersetzung des Chlorats: $\text{KJ} + \text{KClO}_3 = \text{KJO}_3 + \text{KCl}$. Das Jodat ist ziemlich schwer löslich und kann daher leicht rein erhalten werden. Auch bei der Einwirkung von Jod auf heiße Kalilauge und durch direkten Ersatz des Chlors im Kaliumchlorat durch Jod entsteht es: $2\text{KClO}_3 + \text{J}_2 = 2\text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$. Jod wirkt daher (bei Gegenwart von etwas Salpetersäure) unter Chlorentwicklung auf eine Kaliumchloratlösung ein. Das Kaliumjodat löst sich bei 20° in 12 T., bei 100° in 3 T. Wasser. Es ist viel beständiger als das Chlorat, die Abspaltung von Sauerstoff erfolgt daher erst bei viel höherer Temperatur. Bei der Kristallisation aus saurer Lösung bildet sich ein saures Salz, das Kaliumbijodat, $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$.

Über Perjodate, die Salze der Überjodsäure, s. S. 113.

Kaliumsulfit, $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und **Kaliumbisulfid**, KHSO_3 , sind sehr leicht lösliche Salze. Sie entstehen unter den bei den Natriumsalzen angegebenen Bedingungen. Ein Kaliumpyrosulfid, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 (2\text{KHSO}_3 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O})$, scheidet sich aus einer heiß gesättigten Kaliumkarbonatlösung beim Einleiten von Schwefeldioxyd kristallinisch aus. Es ist beständiger, als die beiden andern Salze und findet Verwendung in der Photographie. Im Handel führt es den unzuweckmäßigen Namen „Kaliummetabisulfid“ oder Kalium metabisulfosum.

Kaliumsulfat, K_2SO_4 , Kalium sulfuricum, schwefelsaures Kalium, ist von großer praktischer Bedeutung zur Gewinnung von Alaun und Pottasche und als Düngemittel. Es findet sich in der Natur besonders in Form von Doppelsalzen mit andern Sulfaten, wie im Schönit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zu seiner Gewinnung im großen Maßstabe dienen heute lediglich die Staßfurter Abraumsalze, namentlich der Kainit, ein Doppelsalz aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das durch kaltes Wasser zu schwerlöslichem Kalium-Magnesiumsulfat (Schönit) und leicht löslichem Magnesiumchlorid umgesetzt wird. Der Schönit wird nochmals mit einer Lösung von Kaliumchlorid behandelt und zu Kaliumsulfat und Magnesiumchlorid umgesetzt:



Das Kaliumsulfat bildet harte, farblose, rhombische Kristalle, schmilzt erst oberhalb 1000°, löst sich bei 0° in 14 T., bei 20° in 9 T. und bei 100° in 4 T. Wasser. Es besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack und bildet einen Bestandteil des Karlsbader Salzes.

Die Prüfung erstreckt sich auf einen Gehalt an Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und Chlorid. Die Lösung des Salzes muß neutral reagieren.

Kaliumbisulfat, KHSO_4 , saures schwefelsaures Kalium oder Kaliumhydrogensulfat, bildet sich aus Kaliumsulfat und der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Es löst sich sehr leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion, schmilzt bei etwa 200° und geht bei höherer Temperatur in Kaliumpyrosulfat über: $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, das bei weiterem Glühen in Kaliumsulfat und Schwefeltrioxyd zerfällt: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$. Das Schwefeltrioxyd übt bei dieser hohen Temperatur sehr energische Wirkungen aus, man benutzt daher die Kaliumdisulfatschmelze zum Aufschließen von Mineralien.

Kaliumpersulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, überschwefelsaures Kalium, entsteht durch Elektrolyse einer verdünnten Lösung von Kaliumbisulfat: $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$. Das Salz ist ziemlich schwer löslich, so daß es sich an der Anode ausscheidet. Beim Erwärmen, auch in Lösung, zerfällt es in Kaliumpyrosulfat und Sauerstoff: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{O}$ und findet daher als Oxydationsmittel Verwendung (S. 142).

Kaliumnitrat, KNO_3 , Kalisalpeter, Kalium nitricum, salpetersaures Kalium. Das Kaliumnitrat findet sich in manchen Gegenden als Auswitterung des Bodens, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Kaliumsalzen verwesen. Die Umwandlung des Stickstoffs, der bei der Verwesung zunächst in Ammoniak übergeht, in Salpetersäure, ist dem Einfluß nitrifizierender Bakterien zuzuschreiben. Solche Salpeterlager finden sich namentlich in Ostindien und Ägypten. Die Bedingungen, die zu ihrer Bildung führen, ahmte man früher in den Salpeterplantagen nach, indem man tierische und pflanzliche Abfallstoffe mit kalihaltigen Stoffen, wie Schutt und Holzasche zusammen, unter Zutritt der Luft verwesen ließ und den auskristallisierenden Salpeter durch Umkristallisieren reinigte. Heute kommt für die Gewinnung des Kaliumnitrats, das zur Darstellung des schwarzen Schießpulvers und überhaupt für die Brisanztechnik in großen Mengen gebraucht wird, als Ausgangsmaterial hauptsächlich der Chilesalpeter in Betracht, der, da er hygroskopisch ist, nicht direkt zur Darstellung explosiver Mischungen verwandt werden kann und daher mit dem in Staßfurt gewonnenen Kaliumchlorid umgesetzt wird. Der so gewonnene Salpeter führt den Namen Konversionssalpeter:



Wenn Kaliumchlorid und Natriumnitrat zusammen gelöst werden, so enthält die Lösung die Ionen K^+ , Na^+ , Cl^- und NO_3^- , und es wird sich beim Eindampfen das Salz ausscheiden, dessen Löslichkeitsprodukt bei der gerade herrschenden Temperatur zuerst überschritten wird. Die Löslichkeit des Natriumchlorids in heißem Wasser ist von der in kaltem nicht sehr verschieden, das Kaliumnitrat aber löst sich in heißem Wasser etwa 12mal reichlicher als in kaltem. Beim Eindampfen wird die Lösung zuerst für Natriumchlorid übersättigt, das sich ausscheidet, beim Abkühlen wird seine Löslichkeit nicht vermindert, es findet also keine weitere Kochsalzausscheidung mehr statt, hingegen wird die Lösung jetzt für Kaliumnitrat übersättigt, das aus der erkaltenden Lösung ausfällt. Die Umsetzung beruht also darauf, daß das Natriumchlorid in heißem Wasser, das Kaliumnitrat in kaltem das schwerer lösliche ist. Der ausfallende Salpeter wird durch Auswaschen mit gesättigter Kaliumnitratlösung gereinigt.

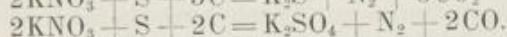
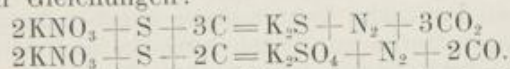
Das Kaliumnitrat kommt in der Regel als feinkristallisiertes Salz in den Handel, bei ungestörter Kristallisation bildet es große, säulenförmige Kristalle, die häufig Mutterlauge einschließen. Es löst sich

in Wasser unter starker Abkühlung. Dieser Erscheinung entspricht stets eine große Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur.

Es lösen 100 g Wasser bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
13	21	32	46	64	85	110	138	169	204	246 g KNO ₃ .

In Weingeist ist der Salpeter fast unlöslich. Bei 340° schmilzt er und zerfällt bei höherer Temperatur in Kaliumnitrit und Sauerstoff. Wegen dieser Sauerstoffabgabe findet er Verwendung zu Verbrennungen, die bei Luftabschluß verlaufen, also zu Explosionskörpern, vor allem zum schwarzen Schießpulver, das heute freilich durch die Verwendung der organischen Explosivstoffe Nitroglyzerin, Nitrozellulose usw. sehr an Bedeutung verloren hat. Das schwarze Schießpulver besteht aus einer Mischung von etwa 75 T. Salpeter, 10 T. Schwefel und 15 T. Kohle. Die bei der Entzündung stattfindenden Reaktionen entsprechen ungefähr den Gleichungen:



Der Salpeter besitzt einen kühlenden, scharf salzigen Geschmack und wirkt harntreibend (diuretisch). Er besitzt antiseptische Eigenschaften und dient daher als Konservierungsmittel für Fleischwaren, z. B. als Zusatz beim Pökeln.

Prüfung. Man prüft auf einen Gehalt an Natrium (die Flamme darf höchstens vorübergehend gelb gefärbt werden), Calcium, Magnesium, Eisen, Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, Sulfat und Chlorid. Aus dem Chilesalpeter können Spuren von Chlorat in den Kalisalpeter gelangen, die daran erkannt werden, daß er sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Gelbfärbung auflöst (vgl. Prüfung des Kaliumchlorats). Ein Gehalt an Nitrit würde alkalische Reaktion verursachen und ebenfalls Gelbfärbung der Schwefelsäure sowie Blaufärbung der angesäuerten Jodzinkstärkelösung hervorrufen.

Kaliumnitrit, KNO₂, salpetrigsaures Kalium. Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes gleichen denen des Natriumnitrits. Es zerfließt an der Luft, kommt meistens in Stangen gegossen in den Handel und reagiert stark alkalisch.

Kaliumphosphate. Für die Phosphate des Kaliums kommen dieselben Verhältnisse in Betracht, wie für die Natriumphosphate. Am beständigsten ist das gut kristallisierende primäre Kaliumphosphat, KH₂PO₄, das ein wichtiges Pflanzennährsalz darstellt, ebenso, wie das durch Erhitzen aus ihm entstehende Kaliummetaphosphat, KPO₃.

Kaliumhypophosphit, KH₂PO₂, unterphosphorigsaures Kalium, entsteht bei der Einwirkung von Phosphor auf Kalilauge (S. 190). Es bildet eine weiße, kristallinische, an der Luft zerfließliche Masse und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Kaliumarsenit. Die Kaliumsalze der arsenigen Säure sind in kristallisiertem Zustande sehr unbeständig. Die Auflösung von Arsenitrioxyd in Kaliumkarbonatlösung enthält entweder Kaliumorthoarsenit, K₂AsO₃, oder Kaliummetarsenit, KAsO₂. Eine solche Lösung, die in 100 T. 1 T. Arsenitrioxyd enthält, stellt der Liquor kalii arsenicosi, die FOWLER'sche Lösung, dar, die das in der Medizin am meisten angewandte Arsenpräparat ist.

Die Auflösung des Arsenitrioxyds erfolgt in verdünnter Pottaschelösung sehr langsam, aber schnell in konzentrierter Lösung, man bringt daher 1 T. Arsensäureanhydrid und 1 T. Kaliumkarbonat durch Kochen mit 2 T. Wasser in Lösung, hierauf setzt man 40 T. Wasser, 10 T. Weingeist und 5 T. Lavendelspiritus und noch soviel Wasser hinzu, daß das Gesamtgewicht 100 T. beträgt. Der Alkoholzusatz hat den Zweck, das Wuchern von Pilzen und Bakterien zu verhindern, die eine Reduktion der arsenigen Säure zu Arsenwasserstoff herbeiführen können (S. 205).

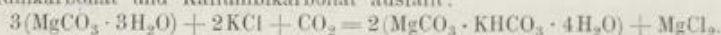
Prüfung. Die Flüssigkeit reagiert stark alkalisch, sie muß klar und farblos sein. Salzsäure darf die Lösung nicht verändern. Enthält das zur Darstellung benutzte Arsenitrioxyd Arsensulfid, so würde es als Kaliumsulfarsenit in Lösung gehen

und Salzsäure würde gelbes Arsensulfid ausfallen (S. 212). Mit der Zeit soll in der alkalischen Lösung eine freiwillige Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure stattfinden, dann würde Silbernitrat nicht mehr einen rein gelben (Ag_3AsO_3), sondern einen roten Niederschlag (Ag_3AsO_4) hervorrufen. Die Bestimmung des Gehalts an arseniger Säure geschieht durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung auf Grund der Umsetzung: $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ}$ (S. 209).

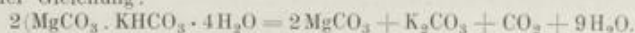
Kaliumantimoniat. Von den Kaliumsalzen der Antimonsäure ist nur das saure Kaliumpyroantimoniat, $\text{K}_9\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, von einiger Bedeutung, da es als Reagens auf Natriumjodid dient (S. 287). Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Antimonsäure mit einem Überschuß von Kaliumhydroxyd, wobei sich Kaliumpyroantimoniat, $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, bildet, das beim Auflösen der Schmelze in Wasser und Eindunsten auskristallisiert. In Lösung erleidet es hydrolytische Spaltung: $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH}$ und das ziemlich schwerlösliche saure Salz scheidet sich allmählich aus.

Kaliumkarbonat, K_2CO_3 , Kalium carbonicum, Pottasche, kohlen-saures Kalium, bildet einen Bestandteil der Holz-asche und wird aus ihr durch Auslaugen gewonnen. Zum Eindampfen dieser Lösung und zum Erhitzen des Rückstandes dienten früher Töpfe (Potte), was zu dem Namen Pottasche Veranlassung gegeben hat. Sie bildete früher das Ausgangsmaterial zur Darstellung der andern Kaliumsalze, seit der Entdeckung der Kalisalzlager in Staßfurt hat sie diese Bedeutung verloren, heute wird sie im Gegenteil aus dem Kaliumchlorid dargestellt. Das geschieht entweder nach einem dem **LEBLANC'S**chen Sodaprozeß ganz gleichen Verfahren, also durch Überführung des Kaliumchlorids in Sulfat und Umwandlung des Sulfats in Karbonat durch Erhitzen mit Kohle und Calciumkarbonat oder auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung einer Kaliumchloridlösung und Einleiten von Kohlendioxyd in die an der Kathode entstehende Kalilauge.

In Staßfurt gewinnt man heute Pottasche durch Umsetzung zwischen Kaliumchlorid und Magnesiumkarbonat bei Gegenwart von Kohlensäure. In eine Lösung von Kaliumchlorid, die ein wasserhaltiges Magnesiumkarbonat, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, suspendiert enthält, wird Kohlendioxyd eingeleitet, wobei ein schwer lösliches Doppelsalz von Magnesiumkarbonat und Kaliumbikarbonat ausfällt:



Das Kaliummagnesiumkarbonat spaltet sich beim Behandeln mit Wasserdampf unter Druck nach der Gleichung:



Magnesiumkarbonat und Kohlendioxyd, die im Endprozeß als Nebenprodukt erscheinen, werden wieder in den Betrieb eingeführt.

Das Ammoniak-sodaverfahren läßt sich nicht auf das Kaliumkarbonat übertragen, da es auf der Schwerlöslichkeit des Natriumbikarbonats beruht, das Kaliumbikarbonat aber leicht löslich ist. Von technischer Bedeutung ist hingegen die Gewinnung der Pottasche aus der Melasseschlempe, dem Rückstand der Rübenzuckergewinnung, und aus dem Schweiß der Schafwolle, der in die Wollwaschwässer übergeht. In beiden Fällen ist das Kalium ursprünglich in Form organischer Salze vorhanden, die beim Veraschen Kaliumkarbonat liefern.

Das feste Kaliumkarbonat bildet eine weiße, hygroskopische Masse, die an der Luft zerfließt. Bei 0° löst es sich im gleichen Gewicht Wasser, bei 100° im halben Gewicht. Seine Lösung reagiert aus den beim Natriumkarbonat erörterten Gründen stark alkalisch. Beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung scheiden sich Kristalle der Zusammensetzung $2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab. In Alkohol ist es unlöslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 900° . Das Kaliumkarbonat findet in vielen technischen Betrieben Verwendung, große Mengen dienen zur Darstellung von Schmierseife und in der Glasfabrikation zur Herstellung

schwer schmelzbaren Glases. In der Medizin dient es zu Bädern und Waschungen bei den verschiedensten Hautkrankheiten. Innerlich darf es wegen seiner stark alkalischen Reaktion nur in starker Verdünnung gegeben werden, wird hier aber meistens durch das Bikarbonat ersetzt.

Infolge der überaus großen Löslichkeit des Kaliumkarbonats ist seine Trennung von Verunreinigungen schwierig, da es nur durch völliges Eindampfen der Lösung fest erhalten werden kann. In chemischer Reinheit gewinnt man es durch Veraschen leicht rein darzustellender organischer Kaliumsalze, wie Weinstein (Kalium carbonicum e tartaro) oder Kaliumoxalat, oder einfacher durch Glühen von Kaliumbikarbonat, das weniger leicht löslich und daher leichter rein zu erhalten ist. Zu diesem Zweck erhitzt man reines Kaliumbikarbonat in einem blanken eisernen Kessel, bis es 30—31% an Gewicht verloren hat: $2\text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Im Handel kommt das Kaliumkarbonat in sehr verschiedener Reinheit vor, die rohe Pottasche zu technischen Zwecken enthält im Durchschnitt etwa 80% K_2CO_3 , das Kalium carbonicum crudum des deutschen Arzneibuchs soll wenigstens 90, das Kalium carbonicum wenigstens 95% enthalten.

Prüfung. Das reine Kaliumkarbonat bildet ein weißes, körniges Pulver. Es sei frei von Natrium und andern Metallen (Prüfung mit Schwefelwasserstoff in saurer und alkalischer Lösung und mit Kaliumferrocyanid), von Chlorid, Sulfat und Nitrat. Das nach dem Leblancprozeß dargestellte Präparat könnte auch Sulfide enthalten, der in der wässrigen Lösung durch Silbernitrat hervorgerufene gelblichweiße Niederschlag (Ag_2CO_3) würde sich dann beim Erwärmen dunkel färben (Ag_2S). Die durch Veraschen organischer Verbindungen gewonnene Pottasche ist zuweilen nicht frei von Cyaniden (S. 290), die durch die Berlinerblaureaktion erkannt werden (S. 244). Die Bestimmung des Gehalts an K_2CO_3 (wenigstens 95%) geschieht durch Titration mit Normal-Salzsäure, wobei Methylorange als Indikator zu verwenden ist. Das rohe Kaliumkarbonat darf bei der Lösung in Wasser nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, und soll wenigstens 90% K_2CO_3 enthalten, was durch Titration festgestellt wird.

Kaliumbikarbonat, KHCO_3 , saures kohlensaures Kalium, Kalium bicarbonicum, Kaliumhydrokarbonat. Die Bildungs- und Zersetzungsverhältnisse dieses Salzes sind dieselben wie die des Natriumbikarbonats, von dem es sich durch seine größere Löslichkeit unterscheidet. Man gewinnt es durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine gesättigte Pottaschelösung. Es bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige Kristalle, die sich etwa in dem vierfachen Gewicht Wasser lösen. Die Lösung reagiert gegen Lakmus alkalisch, gegen Phenolphthalein annähernd neutral, da aber die Hydrolyse mit der Verdünnung zunimmt, so tritt auch hier, wie beim Natriumbikarbonat, in starker Verdünnung alkalische Reaktion auf.

Prüfung. Man prüft auf einen Gehalt an Sulfat, Chlorid, Eisen und Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe. Die Abwesenheit von Monokarbonat ergibt sich zunächst aus der nicht hygroskopischen Beschaffenheit des Salzes und ferner aus der Menge des Glührückstandes, der bei dem reinen Kaliumkarbonat 69% beträgt. Ferner würde bei der Titration des Bikarbonats mit Normal-Salzsäure (Methylorange als Indikator) ein Gehalt an Monokarbonat einen höheren Verbrauch an Salzsäure veranlassen, als ihn die Gleichung $\text{KHCO}_3 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ erfordert. Man kann den Nachweis von Monokarbonat auch dadurch führen, daß man die gesättigte Lösung des Salzes mit Magnesiumsulfatlösung versetzt. Magnesium wird durch Bikarbonat nicht, wohl aber durch Monokarbonat gefällt.

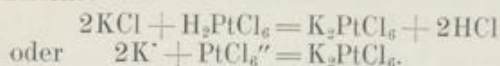
Kaliumperkarbonat, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, entsteht durch Elektrolyse einer stark abgekühlten Kaliumkarbonatlösung. Seine Bildung ist analog der des Kaliumpersulfats (S. 296).

Es ist ein weißes Kristallpulver und zerfällt in Lösung sehr leicht in Kaliumbikarbonat und Sauerstoff: $K_2C_2O_6 + H_2O = 2KHCO_3 + O$.

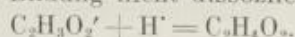
Kaliumsilikate bilden einen Bestandteil vieler Mineralien, z. B. des Feldspats und Glimmers. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumsilikat, K_2SiO_3 , ist das Kaliwasserglas, dessen Bildung und Eigenschaften denen des Natronwasserglases entsprechen.

Analytisches. Kaliumsalze färben die farblose Flamme des Bunsenbrenners rötlich violett, im Spektroskop erscheint eine rote und eine weniger deutliche violette Linie (s. die Spektraltafel). Enthält das Salz gleichzeitig Natrium, so wird die violette Färbung der Flamme durch das gelbe Natriumlicht verdeckt. Betrachtet man eine solche Flamme durch ein blaues Kobaltglas oder durch eine dünne Schicht einer Indigolösung, so wird das gelbe Licht absorbiert und die Kaliumflamme erscheint karminrot.

Zum Nachweis des Kaliumjons gibt es nur wenige Reaktionen. Aus der Lösung eines Kaliumsalzes fällt Platinchlorwasserstoffsäure (Platinchlorid genannt, s. dort) einen gelben kristallisierten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der in stark verdünnter Lösung erst allmählich entsteht:



Weinsäure fällt in konzentrierter Lösung sofort, in verdünnter allmählich einen kristallisierten Niederschlag von Kaliumbitartrat (Weinstein), $C_4H_5O_6K$. Starke Säuren wirken lösend auf dieses Salz und verhindern daher die Fällung, gibt man aber zu einer solchen Lösung essigsäures Natrium, so wird die stark saure Reaktion in eine schwach saure umgewandelt. Die freie Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist nämlich nur sehr wenig in ihre Ionen $C_2H_3O_2'$ und H^+ dissoziiert, ihr Natriumsalz aber sehr stark: $C_2H_3O_2Na = C_2H_3O_2' + Na^+$, und infolgedessen vereinigen sich die durch das Natriumazetat in die Lösung gebrachten Azetatjone mit den in der sauren Lösung im Überschuß vorhandenen Wasserstoffjonen unter Bildung nicht dissoziierter Essigsäure:



Die Wasserstoffjonen werden dadurch zum größten Teile der Lösung entzogen und die Bildung des Kaliumbitartrats tritt ein. Auf der schwachen Dissoziation der Essigsäure beruht die „abstumpfende“ Wirkung, die das essigsäure Natrium auf saure Lösungen ausübt.

Auch Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , und Überchlorsäure, $HClO_4$, bilden schwer lösliche Kaliumsalze.

Die Atomgewichte des Kaliums und Natriums wurden aus der Zusammensetzung ihrer Halogenverbindungen abgeleitet. Führt man eine bestimmte Gewichtsmenge Kaliumchlorat durch Erhitzen in Kaliumchlorid über und nimmt das Atomgewicht des Sauerstoffs als bekannt an ($O = 16$), so läßt sich aus der Gleichung $KClO_3 = KCl + 3O$ zunächst das Molekulargewicht des Kaliumchlorids berechnen. Ist nun weiter das Atomgewicht des Chlors bekannt, so ergibt die Differenz zwischen dem Molekulargewicht des Kaliumchlorids und dem Atomgewicht des Chlors das Atomgewicht des Kaliums. Für die genaue Ermittlung dieses Wertes ist demnach nicht nur die Kenntnis des Atomgewichts des Chlors, sondern, da dieses aus der Zusammen-

setzung des Silberchlorids berechnet wurde, auch die des Silberatomgewichts Vorbedingung (vgl. Atomgewicht des Silbers).

Rubidium und Caesium.

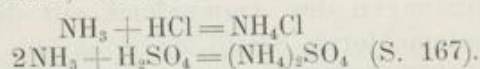
Diese beiden Elemente kommen in der Natur in äußerst geringer Menge als Begleiter der anderen Alkalimetalle vor. Beide wurden von BUNSEN und KIRCHOFF mit Hilfe der Spektralanalyse in dem Dürkheimer Mineralwasser entdeckt (Caesium 1860, Rubidium 1861) und erhielten von der Farbe ihrer Spektrallinien ihre Namen (rubidus, dunkelrot und caesius, himmelblau, vgl. die Spektraltafel). Die Verbindungen beider Metalle gleichen denen des Kaliums, denen sie isomorph sind, doch ist der typische Charakter der Alkalimetalle, also die starke Jonisierungstendenz der Salze und besonders der Hydroxyde bei ihnen noch stärker ausgeprägt. Ihre Hydroxyde sind daher noch stärkere Basen als Kaliumhydroxyd.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Rubidiumverbindungen dient heute die Mutterlauge, die bei der Darstellung des Kaliumchlorids aus Karnallit in Staßfurt gewonnen wird. Die Trennung des Rubidiums (A. G. 85,45) von den gleichzeitig vorhandenen Kalium- und Caesiumsalzen ist schwierig, da die Löslichkeitsverhältnisse sehr ähnliche sind. Sie erfolgt durch Überführung der drei Elemente in die Alaune und Umkristallisieren. Das metallische Rubidium, das wie das Kalium gewonnen werden kann, ist weicher als dieses, schmilzt bei 38° und siedet bei 696°. Es weist die größte Ähnlichkeit mit dem Kalium auf, reagiert aber mit Luft und Wasser noch heftiger und entzündet sich sogar bei völlig reiner Oberfläche in trockenem Sauerstoff ohne Wärmezufuhr. Die Salze des Rubidiums sind mit wenigen Ausnahmen noch leichter in Wasser löslich, als die des Kaliums, schwerer löslich ist das Rubidiumplatinchlorid, Rb_2PtCl_6 , der Rubidiumalaun, $RbAl(SO_4)_2$, und das Perchlorat, $RbClO_4$.

Das Caesium (A. G. 132,81) findet sich in einigen seltenen Mineralien und wird durch die Schwerlöslichkeit einiger Doppelsalze von den andern Alkalimetallen getrennt. Alle charakteristischen Eigenschaften der Alkalimetalle sind bei ihm am stärksten ausgeprägt, es ist das weichste und am leichtesten schmelzbare (26°), hat den niedrigsten Siedepunkt (670°), reagiert am heftigsten mit Wasser und sein Hydroxyd ist die stärkste Base.

Ammoniumsalze.

Das Ammoniak vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, die das Radikal NH_4 , Ammonium, enthalten:



Diese Salze werden Ammoniumsalze genannt. Sie gleichen in der Zusammensetzung denen der Alkalimetalle, von denen man sie durch Ersatz des Metalls durch das einwertige Ammoniumradikal ableiten kann, z. B. KCl, Kaliumchlorid, und NH_4Cl , Ammoniumchlorid, K_2SO_4 , Kaliumsulfat, und $(NH_4)_2SO_4$, Ammoniumsulfat. Die Ammoniumsalze zeigen aber auch in vielen ihrer Eigenschaften, namentlich in bezug auf Löslichkeit und Kristallform, große Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen, besonders mit denen des Kaliums, so daß sich ihre Besprechung am besten an die der Kaliumverbindungen anschließt. Die wässrige Lösung des Ammoniaks, die das Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , enthält, und die in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit der Kali- und Natronlauge zeigt, ist schon früher besprochen worden (S. 166). Die Ammoniumsalze sind in Lösung sehr weitgehend dissoziiert in Ammoniumjonen, NH_4^+ , und Säureanionen. Die Verbindung NH_4 , das Ammonium selbst, kann man nicht in freiem Zustande herstellen, wo seine Bildung zu erwarten wäre, wie bei der Einwirkung

von metallischem Natrium auf ein Ammoniumsalz, zerfällt es in Ammoniak und Wasserstoff. Läßt man aber eine konzentrierte Lösung eines Ammoniumsalzes auf Natriumamalgam (eine Legierung von Natrium mit Quecksilber) einwirken, so entsteht eine sehr voluminöse, schwammige Masse, die sehr leicht Ammoniak und Wasserstoff abgibt und die als Ammoniumamalgam zu betrachten ist. Auch bei der Elektrolyse einer Ammoniumsalzlösung entsteht das Ammoniumamalgam, wenn die Kathode aus Quecksilber besteht. Auch diese Fähigkeit zur Bildung eines Amalgams zeigt die Beziehung des Ammoniums zu den Metallen. (Über Amalgame s. unter Quecksilber.)

Ammoniumsalze kommen überall auf der Erdoberfläche sowie im Meere in geringer Menge vor, da das Ammoniak bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe entsteht und die atmosphärischen Niederschläge stets Spuren von ihnen enthalten. Größere Mengen finden sich in manchen Steinsalzlagerstätten, z. B. den Staßfurter, Ammoniumsulfat und -chlorid finden sich zuweilen in Gegenden vulkanischer Tätigkeit. Der Name Ammon wird auf die Landschaft Ammonia in Lybien zurückgeführt, die reich an Steinsalz ist, durch Verwechslung wurde der Name dann auf Salmiak übertragen, der zuerst aus Asien nach Europa kam und „armenisches Salz“ genannt wurde. Die Ammoniumsalze sind beim Erhitzen flüchtig, sofern die Säure flüchtig ist. Hierbei erleiden sie eine Dissoziation in Ammoniak und Säure, z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ (S. 33). Da, wie beim Ammoniak auseinandergesetzt wurde, die Ionenspaltung des Ammoniumhydroxyds nur gering ist, d. h. da es eine schwache Base ist, so sind die Ammoniumsalze zum Teil erheblich hydrolytisch gespalten. Zwar reagieren die Salze mit starken Säuren noch neutral, aber schon bei mäßigem Erwärmen macht sich die saure Reaktion infolge zunehmender Hydrolyse bemerkbar. Da ferner das bei der Hydrolyse entstehende Ammoniumhydroxyd sehr leicht weiter zerfällt: $\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, so geben die Salzlösungen beim Kochen Ammoniak ab und werden allmählich sauer.

Verbindungen des Ammoniums mit den Halogenen.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl , Salmiak (aus *Sal ammoniacum* gebildet), Chlorammonium, Ammonium chloratum, ist das am längsten bekannte aller Ammoniumsalze. Man gewann es schon im Altertume in Ägypten durch Sublimation aus dem Ruß von verbranntem Kamelmist, der als Brennmaterial dient, später durch Eindampfen von Urin mit Kochsalz und Sublimation des Rückstandes. Heute wird fast der gesamte im Handel befindliche Salmiak als Nebenprodukt bei der Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohle gewonnen (S. 165). Neutralisiert man das Gaswaschwasser, das Ammoniumsulfid, -cyanid und -karbonat enthält, mit Salzsäure, so erhält man ein stark unreinigtes Ammoniumchlorid, man zieht es daher vor, das Ammoniak durch Zusatz von Kalk und Erhitzen aus den Waschwässern auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen. Die Salmiaklösung wird eingedampft und das zurückbleibende Salz durch Sublimation gereinigt, wobei es in großen, kristallinisch-strahligen Massen erhalten wird.

Das reine Ammoniumchlorid ist farblos und von scharf salzigem Geschmack. Es ist verhältnismäßig leicht flüchtig, bei 100° verdampft es schon merklich. Über sein Verhalten beim Erhitzen s. S. 33. In-

folge seines leichten Zerfalls in Ammoniak und Chlorwasserstoff kann man manche Metalloxyde durch Erhitzen mit Salmiak in Chloride überführen. Hierauf beruht auch seine Verwendung beim Lötten, wobei es die oberflächliche Oxydschicht der Metallflächen beseitigt, die das Zusammenschmelzen verhindern würden. 100 g Wasser lösen bei

0°	20°	40°	60°	80°	100°	115°
29,7	37,2	45,8	55,2	65,2	77,3	87,3 g NH ₄ Cl.

115° ist der Siedepunkt der gesättigten Lösung. Die Auflösung ist mit starker Abkühlung verbunden, in Alkohol löst sich das Ammoniumchlorid nicht, mit Kaliumchlorid bildet es Mischkristalle (S. 149). Das Salz findet vielseitige Anwendung im chemischen Laboratorium und in der Technik, in der Medizin dient es als die Sekretion anregendes Hustenmittel (sogenannte reizende Expectorantia sind Mittel, die durch Anregung der Hustentätigkeit die Herausbeförderung des Bronchialsekrets begünstigen).

Prüfung. Der Salmiak muß farb- und geruchlos und völlig flüchtig sein (Farbe und Geruch des rohen Salzes stammen aus dem Gaswaschwasser). Man prüft auf Sulfat, Calcium, Eisen und Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Aus dem Gaswaschwasser kann auch Ammoniumrhodanid, NH₄CNS, in den Salmiak übergehen, das man an der Eisenreaktion erkennt (S. 245). Beim Eindampfen des Ammoniumchlorids mit Salpetersäure muß ein farbloser flüchtiger Rückstand hinterbleiben, eine Färbung könnte von teerartigen Bestandteilen herrühren.

Ammoniumbromid, NH₄Br, Ammonium bromatum, Bromammonium, bildet ein weißes, kristallisiertes Pulver von scharf salzigem Geschmack, das sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löst. An der Luft färbt es sich infolge von Bromausscheidung allmählich gelb und reagiert dann sauer. Es läßt sich sublimieren, doch ist sein Dampf, wie der des Ammoniumchlorids, vollständig dissoziiert. Das Ammoniumbromid läßt sich durch Neutralisation von Ammoniaklösung mit Bromwasserstoff gewinnen oder durch tropfenweises Eintragen von Brom in abgekühlte wässrige Ammoniaklösung, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist: $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 = 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2$. Hierbei bildet sich etwas Ammoniumhypobromit, das man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört: $\text{NH}_4\text{OBr} + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. Dann erwärmt man zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und dampft zur Kristallisation ein. Ist die Lösung sauer, so wird sie mit Ammoniak neutralisiert. Die Prüfung des Präparats ist dieselbe, wie die des Kaliumbromids.

Ammoniumjodid, NH₄J, Ammonium jodatum, Jodammonium, bildet farblose Würfel, die an der Luft zerfließen, löst sich leicht sowohl in Wasser als in Alkohol und färbt sich an der Luft unter Jodausscheidung. Es läßt sich wie das Ammoniumbromid darstellen, doch benutzt man am besten seine Löslichkeit in Alkohol im Gegensatz zur Unlöslichkeit des Kaliumsulfats: Man mischt höchst konzentrierte Lösungen von Kaliumjodid und Ammoniumsulfat, fügt das doppelte Volumen Alkohol hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Dann wird filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Ein durch Jodausscheidung braun gefärbtes Präparat kann durch Befeuchten mit weingeistigem Ammoniak und nachheriges Trocknen wieder brauchbar gemacht werden. Die Prüfung entspricht der des Kaliumjodids.

Ammoniumfluorid, NH₄F, Fluorammonium, findet wegen seiner keimtötenden Wirkung im Brauereibetriebe Verwendung (über seinen Nachweis s. S. 106) und dient an Stelle der Flußsäure zum Aufschließen von Silikaten. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich und zerfließt an der Luft. In Lösung ist es stark hydrolytisch gespalten, die Lösung enthält daher freie Flußsäure, so daß sie zum Glasätzen benutzt werden kann und in Kautschukflaschen aufbewahrt werden muß. Beim Eindampfen der Lösung entweicht Ammoniak und es kristallisiert das saure Salz NH₄F·HF aus.

Ammoniumsulfid. Für das Ammoniumsulfid kommen dieselben Verhältnisse in Betracht, wie für Kalium- und Natriumsulfid. Leitet man in eine Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so entsteht das saure Ammoniumsalz des Schwefelwasserstoffs, das Ammoniumhydrosulfid: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\cdot\text{HS}$, wird diese Lösung mit der gleichen Menge Ammoniak versetzt, so entsteht das normale

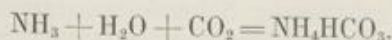
Ammoniumsulfid: $\text{NH}_4 \cdot \text{HS} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$. Das Salz ist indessen sehr stark hydrolysiert. Die Lösung ist anfangs farblos, doch wird sie bald gelb, da sich infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs Polysulfide bilden: $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Der Schwefel scheidet sich nicht aus, sondern addiert sich an das noch vorhandene Ammoniumsulfid und bildet mit ihm Ammoniumpolysulfide. Eine solche Lösung stellt das gelbe Ammoniumsulfid (oder gelbes Schwefelammonium) dar, das als Reagens in der Analyse benutzt wird. Es dient zur Fällung der Metalle, die einer starken Konzentration der S⁻-Ionen bedürfen, um als Sulfide gefällt zu werden (S. 153), nämlich des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts und Nickels. In reinem Zustande sind die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und $\text{NH}_4 \cdot \text{HS}$ sehr wenig beständig, sie entstehen durch direkte Vereinigung von Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas als kristallinische Verbindungen, die nur bei tiefer Temperatur bestehen können und beim Erwärmen sofort wieder zerfallen.

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, schwefelsaures Ammonium, ist ein wichtiges Düngesalz. Es wird aus den Gaswaschwässern durch Neutralisation mit Schwefelsäure dargestellt und dient in der Technik in der Regel als Ausgangsmaterial bei der Darstellung anderer Ammoniumverbindungen. In Wasser ist es leicht löslich, beim Erhitzen verliert es Ammoniak und geht in das saure Salz NH_4HSO_4 über.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , salpetersaures Ammonium, ist an der Luft zerflüchtig und löst sich in Wasser unter starker Abkühlung. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Stickstoffoxydul (S. 172). Es findet in der Sprengstofftechnik Verwendung, wobei es vor dem Kaliumnitrat den Vorzug hat, daß es bei der Zersetzung keine Asche hinterläßt.

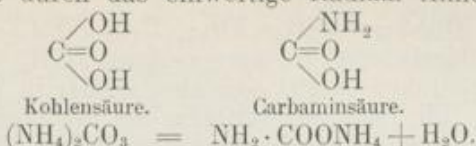
Ammoniumphosphate. Bei den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure herrschen ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Kalium- und Natriumphosphaten. Die beständigste Verbindung ist das sekundäre Salz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, das in der Regel einfach als Ammoniumphosphat bezeichnet wird. Wichtiger ist das saure Natrium-Ammoniumphosphat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das unter dem Namen Phosphorsalz in der Analyse zur Darstellung der Phosphorsalzperle dient. Beim Erhitzen verliert es Wasser und Ammoniak und geht in Natriummetaphosphat über: $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (S. 282). Man gewinnt es durch Auflösen von 6 T. sekundärem Natriumphosphat und 1 T. Ammoniumchlorid in heißem Wasser, beim Abkühlen kristallisiert das Natrium-Ammoniumphosphat aus. Es wurde früher als *Sal microcosmicum* bezeichnet, da es sich aus in Fäulnis übergegangenem Harn ausscheidet (also aus dem menschlichen Mikrokosmos stammt).

Ammoniumkarbonat. Entsprechend der zweibasischen Natur der Kohlensäure existieren die beiden Salze $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Ammoniumkarbonat, und NH_4HCO_3 , Ammoniumbikarbonat. Das erste ist sehr unbeständig, da es leicht unter Ammoniakabgabe in das saure Salz übergeht, das beim Zusammentreffen von Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser entsteht:



Aus dem neutralen Karbonat kann durch Wasseraustritt das Ammoniumsalz einer neuen Säure, der Carbaminsäure, entstehen. So

wird die Säure genannt, die sich von der Kohlensäure durch Ersatz eines Hydroxyls durch das einwertige Radikal Amid, NH_2 , ableitet:



Das käufliche Ammoniumkarbonat, Ammonium carbonicum, stellt ein Gemisch des Ammoniumbikarbonats und des carbaminsauren Ammoniums oder Ammoniumcarbamat dar und entspricht meistens der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2 \cdot \text{COONH}_4$. Es wird entweder durch schnelles Abkühlen eines Gemisches von Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasserdampf gewonnen, oder durch Sublimation aus Ammoniumsulfat und Kreide (Calciumkarbonat):

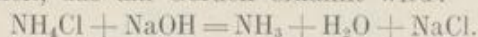


Das Ammoniumkarbonat geht infolge der bei der Sublimation herrschenden Temperatur zum Teil durch Abgabe von Ammoniak in Bikarbonat und zum Teil durch Abgabe von Wasser in Carbamat über. Früher gewann man das Salz durch trockne Destillation stickstoffhaltiger tierischer Abfälle, wie Horn, Hufen, Leder, als Nebenprodukt, woher es den Namen Hirschhornsalz erhalten hat. Das auf diesem Wege dargestellte Salz enthielt in ungereinigtem Zustande allerhand brenzliche Produkte und wurde als Ammonium carbonicum pyroleosum angewandt.

Das Ammoniumkarbonat des Handels stellt weiße, durchscheinende, faserig-kristallinische, nach Ammoniak riechende, harte Stücke dar, die sich leicht sublimieren lassen. Besonders leicht flüchtig ist das carbaminsaure Ammonium, das dabei in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt: $\text{NH}_2 \cdot \text{COONH}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$. Das käufliche Salz verwirrt daher, und wenn es in ein weißes Pulver zerfallen ist, so besteht es nur noch aus Ammoniumbikarbonat, das wegen seines geringeren Gehalts an Ammoniak dem officinellen Präparat nicht gleichwertig ist. Im oberen Teile der Aufbewahrungsgefäße finden sich stets kleine, durch freiwillige Sublimation entstandene Kristalle, die vorzugsweise aus Ammoniumcarbamat bestehen. Das officinelle Salz löst sich mit alkalischer Reaktion in 4 T. Wasser, wobei das carbaminsaure Ammonium zum Teil wieder in Ammoniumkarbonat übergeht: $\text{NH}_2 \cdot \text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Da das Ammoniumkarbonat ein Salz aus einer schwachen Base und einer schwachen Säure ist, so tritt bei der Auflösung starke Hydrolyse ein, und schon bei mäßigem Erwärmen gibt die Lösung Ammoniak und Kohlendioxyd ab. Wegen dieses leichten Zerfalls findet es zum Auftreiben des Teiges beim Backen Verwendung. In der Medizin dient das Ammoniumkarbonat als Riechsalz bei Ohnmachten und epileptischen Anfällen.

Die Prüfung erstreckt sich auf die völlige Flüchtigkeit und die Löslichkeit in 4 T. Wasser. Ein zu großer Gehalt an Ammoniumbikarbonat würde die Löslichkeit vermindern. Ferner auf einen Gehalt an Sulfat Chlorid, Calcium und Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe. Sodann prüft man auf Rhodan (mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung) und auf Thiosulfat, die beide aus dem Gaswaschwasser in die Ammoniumsalze übergehen können. Zur Prüfung auf Thiosulfat wird die salpetersaure Lösung des Ammoniumkarbonats (1:20) mit Silbernitrat versetzt. Thiosulfat würde Dunkel-färbung infolge der Bildung von Schwefelsilber zur Folge haben. Teerige Bestandteile verursachen beim Eindampfen der mit Salpetersäure übersättigten Lösung einen dunkelgefärbten Rückstand.

Analytisches. Natronlauge setzt aus Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit, das am Geruch erkannt wird:



Es handelt sich hierbei um die Ionenreaktion: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$, das Ammoniumhydroxyd spaltet sich aber wieder in Wasser und Ammoniak (S. 167). Die Fällungsreaktionen des Ammoniumjons gleichen denen des Kaliumjons. Platinchlorwasserstoffsäure gibt einen gelben, kristallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (Platinsalmiak), und Weinsäure fällt aus der mit Natriumazetat versetzten Lösung kristallinisches Ammoniumbitartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{NH}_4$. Ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak und Ammoniumverbindungen ist das NESSLER'sche Reagens (eine stark alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid), das noch in den verdünntesten Lösungen einen braunroten Niederschlag oder wenigstens eine gelbrote Färbung hervorruft. Hierauf beruht der Nachweis des Ammoniaks im Trinkwasser (S. 65).

Lithium, Li.

Atomgewicht 7,0.

Das Lithium kommt in geringer Menge in vielen Silikaten neben dem Kalium und Natrium vor, größere Mengen enthalten nur wenige Mineralien, namentlich der Lepidolith oder Lithionglimmer, ein Alkali-Aluminium-Fluorsilikat, und der Triphylin, ein eisen- und manganhaltiges Alkaliphosphat. Geringe Mengen finden sich häufig in Mineralquellen, namentlich den kochsalzhaltigen, auch in der Asche mancher Pflanzen ist es enthalten, so im Tabak, im Kakao und im Zuckerrohr. Der Name des Metalls ist von lithos, Stein, abgeleitet, der an seine Auffindung in Mineralien erinnern soll.

Das Lithium schließt sich den Alkalimetallen darin an, daß es nur einwertig auftritt, es zeigt aber in der Löslichkeit seiner Salze erhebliche Abweichungen von denen des Kaliums und Natriums. Namentlich durch die Schwerlöslichkeit seines Karbonats und Phosphats nähert es sich der nächsten Reihe des periodischen Systems, den Metallen der Calciumgruppe, so daß es als Übergangsglied zwischen beiden Gruppen gelten kann. Es besitzt von allen Alkalimetallen das niedrigste Atomgewicht, den höchsten Schmelzpunkt und den am wenigsten ausgeprägten elektropositiven Charakter. Das metallische Lithium, das durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids gewonnen wird, hat das spezifische Gewicht 0,53 und ist damit der leichteste aller bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoffe. Es ist ein silberweißes Metall, das bei 186° schmilzt, ist härter als Natrium und viel weniger reaktionsfähig als dieses. An feuchter Luft oxydiert es sich, doch wirkt es auf Wasser mit viel geringerer Heftigkeit als Natrium. Lithium und seine Verbindungen färben die Flamme lebhaft karmoisinrot, was zu seiner Erkennung dient. Das Lithiumspektrum zeigt eine helle Linie im Rot und eine schwächere im Orange. In der Medizin gelten die Lithiumsalze als harnsäurelösende Mittel, da das Lithium ein leicht lösliches harnsäuress Salz bildet, namentlich das Karbonat wird hierzu verwandt, die Quellen von Baden-Baden und Kreuznach dienen wegen ihres Lithiumgehalts als Heilmittel gegen Blasenleiden und Gicht.