

zu anderen Körpern stets gebunden, in Form von Salzen auf. Sie oxydiren sich alsbald an der Luft und zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxydhydraten. Diese letzteren, auch fixe (feuerbeständige) Alkalien genannt (Ammoniak: flüchtiges Alkali), besitzen die Eigenschaften starker Basen, sind in Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich und vereinigen sich mit den anorganischen und organischen Säuren zu gleichfalls wasserlöslichen Salzen. Die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, gebildeten Salze reagiren in wässriger Lösung gleichfalls alkalisch. Die chemische Energie dieser Substanzen wächst zugleich mit dem Atomgewicht und Atomvolum, so dass Lithium und Natrium am wenigsten reactionsfähig sind (beispielsweise wird Natrium von trockenem Chlor oder Brom nicht angegriffen), während die drei folgenden Grundstoffe, namentlich das Caesium, mit der grössten Heftigkeit in sehr verschiedenartige chemische Processe eintreten. Hiermit in Zusammenhang steht auch der mit wachsendem Atomgewicht sinkende Schmelzpunkt, sowie die leichter erfolgende Verflüchtigung.

Der Stellung im periodischen System entsprechend, weisen Kalium, Rubidium und Caesium in ihrem Verhalten und in allen ihren Verbindungen die grösste Analogie auf. Sie zeigen fast nur graduelle Unterschiede, wie grössere oder geringere Löslichkeit der Salze u. s. w.; ihre sauren weinsauren Salze und Chlorplatinate lösen sich nur schwer in Wasser, während die Carbonate zerfliesslich sind. Rubidium und Caesium zeichnen sich vor dem weniger positiven Kalium aus durch die Fähigkeit, Salze mit nicht weniger wie 5 Halogenatomen zu bilden, z. B. RbCl_5 , CsBr_5 , CsJ_5 u. s. f.

Die Anfangsglieder der Gruppe, Lithium und Natrium, unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von (Kalium — Rubidium — Caesium), weisen dagegen unter einander enge Beziehungen auf. Ihre Platindoppelsalze sind leicht löslich, dagegen ihre Carbonate durchaus luftbeständig. Das Lithium nimmt ausserdem eine Uebergangsstellung zwischen den Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen ein: während die Phosphate und Carbonate der Alkalimetalle sich leicht in Wasser lösen, sind die des Lithiums nur sehr schwer löslich, diejenigen der alkalischen Erdmetalle fast ganz unlöslich.

66. Kalium.

$K = 39.1.$

Wie die übrigen Alkalimetalle findet sich das freie Kalium in der Natur nicht, da es sich sofort mit Sauerstoff und den Halogenen vereinigt, dagegen trifft man es gebunden in grosser Verbreitung in den Silicaten, besonders im Feldspath (s. d.) und Glimmer (s. d.); durch Zersetzung derselben entsteht ein unlösliches basisches Thonerdesilicat, der Thon, während die Kalisalze ausgelaugt werden und in die Gewässer, sowie in den Ackerboden übergehen. Aus letzterem gelangen

sie als unentbehrlicher Bestandtheil in die Pflanzen, in deren Asche (Pottasche) sie stets auftreten. Aus den Pflanzen werden die Kalisalze auch, obwohl in geringer Menge, vom Thierkörper aufgenommen. Im Meerwasser ist auf 1 Liter etwa 0.6—0.7 g Chlorkalium enthalten; an Orten, wo während längerer Zeiträume das Meerwasser in grösseren Quantitäten verdunstete, findet man über dem schwerer löslichen und daher zuerst ausgeschiedenen Chlornatrium (Steinsalz) die Kaliumverbindungen, welche bis zuletzt in der „Mutterlauge“ verblieben, in dünneren Schichten aufgelagert. Es ist das in hervorragendstem Maasse der Fall in Stassfurt bei Magdeburg, wo auf einem 1000 Meter starken Steinsalzlager sich dünnere Schichten von Doppelsalzen des Magnesiums und Kaliums befinden, namentlich der 25 Meter hoch abgelagerte **Carnallit**, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, das Ausgangsmaterial für eine grossartige Kali-Industrie, sowie **Kainit** $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; in ähnlicher Weise finden sich Kalisalze auch an anderen Orten, z. B. in Kalusz in Galizien. Die Kenntniss der Kaliumverbindungen nimmt ihren Ausgang von derjenigen der Pottasche, wurde indessen erst eine sichere, nachdem der Unterschied von den Natriumverbindungen und die Individualität dieser letzteren festgestellt war.

Die Annahme Lavoisiers, dass wie die Oxyde der Schwermetalle auch die Alkalien Sauerstoffverbindungen seien, wurde 1807 durch Davy als zutreffend erwiesen, indem derselbe zugleich mit dem Natrium auch das Kalium durch Elektrolyse in Form kleiner Metallkügelchen erhielt. Dem Natrium entsprechend wird das metallische Kalium in nicht ganz unbedeutlichen Mengen durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcarbonat mit Kohle (verkohelter Weinstein enthält die Kohle in geeigneter Vertheilung) auf Weissglut fabrikmässig hergestellt ($\text{CO}_2\text{K}_2 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$). Die leichte Oxydirbarkeit des Kaliums und die Entstehung eines explosiven und nutzlosen Nebenproducts („Kohlenoxyd-kalium“ $(\text{COK})_n$) erschwert jedoch die Gewinnung des Kaliums, im Vergleich mit derjenigen des Natriums, ganz bedeutend. Für praktische Zwecke zieht man deshalb fast stets das Natrium vor. — Auch durch Aluminium werden die Alkalimetalle aus ihren Carbonaten frei gemacht: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + 2\text{K}$.

Das rectificirte **Kalium** ist silberweiss und glänzend, krystallisirt octaedrisch und erscheint in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur wachsw weich. Bei 15° hat das Kalium das spec. Gew. 0.865. Es schmilzt bei 62.5° und siedet bei etwa 667° ; da sein grün gefärbter Dampf alle Gefässe angreift, lässt sich dessen Dichte nicht mit Genauigkeit feststellen. Das blanke Metall geht an gewöhnlicher Luft rasch in Kalihydrat und Kaliumcarbonat über, wobei es, unterschiedlich vom Natrium, zu einem Syrup zerfliesst. Kalium zersetzt Wasser mit noch grösserer Heftigkeit als Natrium, der entwickelte Wasserstoff und das noch übrige Kalium entzünden sich bald, und letzteres verbrennt mit violetter Flamme und schliesslicher Verpuffung; der Versuch ist daher in einem Becherglase, das man mit einer Glasplatte bedeckt, auszuführen.

Nach Rubidium und Cäsium ist das Kalium das elektropositivste Metall; es zersetzt daher die meisten Oxyde bei Rothglut, z. B. das Stickoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, während umgekehrt das

Kaliumcarbonat bei Weissglut durch Kohle reducirt wird. Auch mit Schwefel und mit den Halogenen vereinigt das Kalium sich unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. — Das Spectrum des Kaliums zeigt zwei besonders hervortretende Linien, deren eine im Roth, deren andere weit im Violett liegt.

Kaliumwasserstoff, K_4H_2 . Das Kalium nimmt bei 200° langsam, rascher bei 300° 126 Volume Wasserstoff auf, indem silberglänzender, krystallinischer, selbstentzündlicher Kaliumwasserstoff K_4H_2 entsteht. Im Vacuum beginnt diese Verbindung schon bei 200° sich zu dissociiren; bei ca. 412° beträgt ihre Dissociationsspannung eine Atmosphäre.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, K_2O . Wird noch am leichtesten erhalten, wenn man über eben geschmolzenes Kalium, ohne dasselbe weiter zu erhitzen, die gerade nöthige Menge reiner trockener Luft leitet. Auch durch Zusammenschmelzen von KOH und K. Hellgraue spröde Masse, die bei starker Rothglut schmilzt und bei noch höherer Temperatur sich verflüchtigt. Mit Wasser verbindet sich das Kaliumoxyd unter starker Erwärmung, die zum Erglühen führen kann. ($K_2O + H_2O = 2 KOH$).

Kalihydrat, Kaliumhydroxyd, Aetzkali, KOH. Wird ebenso wie Natronhydrat gewonnen, namentlich durch allmähliches Eintragen von Kalkhydrat in eine warme Lösung von Kaliumcarbonat ($CO_3K_2 + CaO_2H_2 = CO_3Ca + 2KOH$), unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, in einem eisernen oder silbernen Gefässe, Abdampfen der abgehobenen klaren Lösung und Schmelzen des Rückstandes (Aetzkali). Vollständiger noch erhält man das Kalihydrat frei von Beimengungen, wenn man Kaliumsulfat durch Barythydrat zersetzt. Seit 1890 wird sehr reines Kalihydrat (neben Chlor etc.) aus dem Stassfurter Chlorkalium durch Elektrolyse erzeugt. Die technische Gewinnung von Kalihydrat und Chlor durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorkalium wurde zuerst 1890 von der chem. Fabrik Griesheim bez. Electron, in Frankfurt, in lohnender Weise ausgeführt. Das Nähere über elektrolytische Zerlegung der Chloralkalien wurde auf S. 345 angegeben. Bisher hat jedoch erst die Zersetzung des Chlorkaliums endgiltigen Eingang in die Grossindustrie gefunden, während die Anwendung des Verfahrens auf Chlornatrium noch nicht erfolgreich mit den altbewährten Sodaprocessen concurriren konnte. Kalihydrat, KOH, bildet eine weisse, harte, faserigkrystallinische Masse, vom spec. Gew. 2.1, die beim Erhitzen ziemlich leicht schmilzt und sich bei starker Rothglut verflüchtigt. Bei Weissglut zerfällt der Dampf in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst das Kalihydrat sofort, indem es Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt; es löst sich sehr leicht zu einer stark ätzenden Flüssigkeit in Wasser (Kalilauge) und Alkohol (alkoholisches Kali). Aus der conc. wässrigen Lösung setzen sich in der Kälte Tafeln $KOH + 2H_2O$ ab, die ebenfalls in den Handel gebracht werden. — Die starke Basicität des Kalihydrats sowie der Umstand, dass es fast nur lösliche Salze liefert, machen es zu einem der

meist benutzten Reagentien. Die Stärke der wässrigen Kalilauge ergibt sich aus deren specifischem Gewicht:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH
1·041	5	1·176	20	1·411	40
1·083	10	1·230	25	1·538	50
1·127	15	1·287	30	1·665	60

Kaliumtetroxyd, K_2O_4 . Entsteht durch vorsichtiges Verbrennen von Kalium in einem Sauerstoffstrom, durch welchen das zuerst über dem geschmolzenen Metall befindliche Stickstoffgas ganz allmählich verdrängt wird. Gelbes Pulver von der Farbe des Bleichromats, welches bei schwacher Rothglut schmilzt und bei Weissglut in Kaliumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Das Kaliumsuperoxyd wirkt energisch oxydirend.

Halogenverbindungen des Kaliums.

Kaliumfluorid, KFl. Durch Neutralisation von wässrigem Fluorwasserstoff mit Kali. Zerfliessliche Würfel. Ein saures Fluorid KFl, HFl krystallisirt in quadratischen Tafeln, die erst in Glühhitze zerfallen.

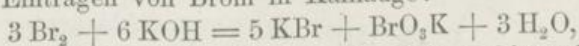
Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl. Verhält sich dem Chlornatrium sehr ähnlich und wurde lange mit demselben verwechselt. Es findet sich in besonders grosser Menge in Form von Doppelsalzen, z. B. als Kainit, $[SO_4K_2 + SO_4Mg + MgCl_2 + 6H_2O]$, und Carnallit, $[KCl + MgCl_2 + 6H_2O]$, in den oberen Schichten des Stassfurter Steinsalzlagers; in Kalusz tritt es auch als Sylvin KCl auf; in kleinerer Menge ist es in Pflanzenaschen, im Meerwasser und in Soolquellen enthalten (s. o.). Der Carnallit bildet das Hauptausgangsmaterial für die seit 35 Jahren aufgeblühte Kali-Industrie; seine Verarbeitung beruht darauf, dass er sich aus concentrirter Chlormagnesiumlösung unzersetzt umkrystallisiren lässt, aber durch Wasser in schwerer lösliches Chlorkalium und leichter lösliches Chlormagnesium zerlegt wird. Dementsprechend zieht man in Stassfurt den Rohcarnallit mit einer warmen wässrigen Chlormagnesiumlauge aus, die nicht mehr wie etwa 20 Proc. Chlormagnesium enthält, so dass sich beim Erkalten das Chlorkalium krystallisirt abscheidet. Bei dem Verfahren werden der anfängliche Rückstand, wie auch die Mutterlauge weiter verarbeitet. In Kalusz extrahirt man den Steinsalz haltenden Sylvin mit einer kalt gesättigten Lösung von ClK und ClNa; da sich nur ersteres in der Wärme wesentlich leichter löst, wird es fast allein aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus.

Chlorkalium krystallisirt in Würfeln wie Chlornatrium, hat das spec. Gew. 1·84, schmilzt bei etwa 800° und verdampft ziemlich rasch bei noch mehr erhöhter Temperatur. Chlorkalium schmeckt rein salzig und löst sich in Wasser leicht auf, in der Wärme jedoch bedeutend mehr als in der Kälte: 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 28·5 Theile bei 100° = 57 Theile KCl, aus der wässrigen Lösung wird das Salz

durch HCl ausgefällt. In absolutem Alkohol löst sich KCl nicht. Das Chlorkalium vereinigt sich mit vielen anderen Chloriden zu Doppelsalzen etc.

Man bereitet aus Chlorkalium in grossen Mengen Kaliumcarbonat (nach einem dem Leblanc'schen Sodaprocess nachgebildeten Verfahren, sowie neuerdings auch durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung), welches an Stelle der früheren Pottasche zur Darstellung von Kaliglas und Kaliseife, oder auch für eine ganze Reihe von Kalisalzen (Kaliumjodid, -chlorat, -permanganat, -chromat, -alaun) benutzt wird; mit Chilisalpeter setzt sich das Chlorkalium in gewöhnlichen Kalisalpeter (s. d.) um, welcher so gleichfalls leichter zugänglich geworden ist. Von grosser Tragweite ist ferner die Verwendung dieser Kalisalze, besonders des Kainits, als künstliche Düngmittel.

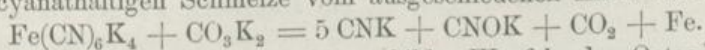
Bromkalium, KBr. Aus CO_3K_2 und 2 HBr in mehrfacher Weise, oder durch Eintragen von Brom in Kalilauge:



Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes (mit Kohlenpulver zur Reduction des Bromats). Würfel von stark salzigem Geschmack, spec. Gew. 2.41; Schmp. 720° . Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Jodkalium, KJ. Kann wie das Bromid gewonnen werden. Würfel, die sich aus warmer, concentrirter Lösung undurchsichtig abscheiden, vom spec. Gew. 3.05; Schmp. 630° . 100 Theile Wasser lösen bei 0° ca. 130 Theile KJ; 100 Theile Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2.5 Theile KJ. Die wässrige Lösung von KJ nimmt Jod in reichlicher Menge auf, indem sich ein leicht zersetzliches, aber krystallisationsfähiges Trijodid KJ_3 bildet. Jodkalium findet, wie auch das Bromid, namentlich Verwendung zu medicinischen und photographischen Zwecken.

Cyankalium, Kaliumcyanid, CNK, entsteht durch die directe Vereinigung von Kalium mit Cyangas; ebenso beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit stickstoffhaltiger Kohle. Sehr rein scheidet sich das Cyankalium beim Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Kalilösung ab; etwas weniger rein ist es, wenn man Ferrocyankalium bei Luftabschluss schmilzt ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 = 4 \text{CNK} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$) und die Schmelze mit heissem verdünnten Weingeist auszieht. Man stellt das gewöhnliche Cyankalium (nach Liebig) durch Schmelzen von 8 Theilen Ferrocyankalium mit 3 Theilen Kaliumcarbonat und Abgiessen der kaliumcyanathaltigen Schmelze vom ausgeschiedenen Eisen dar:



Das sehr giftige Cyankalium bildet Würfel oder Octaeder, die sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol lösen. Bei Luftabschluss schmilzt und verflüchtigt es sich unzersetzt; beim Schmelzen an der Luft geht es in Kaliumcyanat über ($\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$); in Folge dieser Verwandtschaft zum Sauerstoff entzieht es letzteren manchen reducibaren Körpern, wovon im Laboratorium und in der Technik mehrfach Gebrauch gemacht wird. In wässriger Lösung ist es ziemlich unbeständig und geht, besonders beim Erhitzen, bald in ameisensaures Kali und Ammoniak über ($\text{CNK} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}_2\text{K} + \text{NH}_3$). Durch

die Kohlensäure der feuchten Luft wird es zersetzt: $2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$, und riecht daher, besonders in wässriger Lösung, stets nach Blausäure. Das Cyankalium bildet mit den meisten Schwermetallen lösliche Doppelcyanide, z. B. CNAg.CNK , und findet daher Verwendung bei der Versilberung, Vergoldung etc., sowie auch in der Photographie zum Auswaschen der überschüssigen Silbersalze (Fixiren). Den ausgedehntesten Gebrauch macht man vom Cyankalium jedoch neuerdings bei der Extraction von Gold aus seinen Gesteinen oder aus goldarmem Sande (S. 363).

Salze des Kaliums mit Oxysäuren.

Salpeter, Kaliumnitrat, salpetersaures Kali, NO_3K . Das Kaliumnitrat (Sal petrae) bildet sich in der Natur in ähnlicher Weise wie andere Nitrats (vgl. S. 70) und erscheint, obwohl nirgends in

Fig. 150.

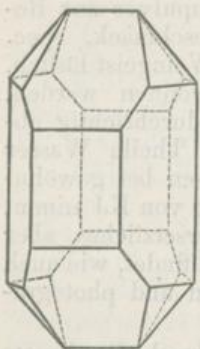
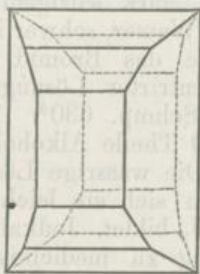
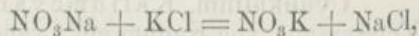


Fig. 151.



grösseren Ablagerungen, zugleich mit Calciumnitrat sehr verbreitet in der oberen Bodenschicht, namentlich in warmen Ländern. Man behandelt zur Gewinnung des Kaliumnitrats die Salpeterlauge mit Pottasche (wodurch Kalk, Magnesia etc. beseitigt werden) und dampft ein. Seit mehreren Jahren wird weitaus der meiste Salpeter dargestellt, indem man heissgesättigte Lösungen von Chilisalpeter mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium zersetzt:



wobei der entstandene Kalisalpeter gelöst bleibt und das Chlornatrium sich fast ganz ausscheidet; aus der Lösung krystallisirt dann beim Abkühlen der in kaltem Wasser wenig lösliche Salpeter aus und wird durch Umkrystallisiren leicht chlorfrei erhalten.

Das Kaliumnitrat ist dimorph; gewöhnlich erhält man es in gestreiften, sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems (Fig. 150, 151); erhitzt man diese rhombischen Krystalle bis in die Nähe des Schmelzpunkts, so verwandeln sie sich in ein Haufwerk kleiner Rhomboëder, die mit Natriumnitrat isomorph sind; letztere entstehen auch mitunter beim Verdunsten der Kaliumnitratlösung. Spec. Gew. 2.1, Schmp. 339° . 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 13$ Theile NO_3K , bei $100^\circ = 247$ Theile und bei 114° , wo die gesättigte Lösung siedet, sogar 327 Theile.

Bei höherer Temperatur geht der Salpeter unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit und schliesslich in Kaliumoxyd über. Derselbe dient daher als kräftiges Oxydationsmittel. Mit Kohlenpulver verpufft er beim Erhitzen: $4\text{NO}_3\text{K} + 5\text{C} = 2\text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$. Ein Gemenge von Salpeter und Schwefel verbrennt gleichfalls höchst energisch: $2\text{NO}_3\text{K} + 2\text{S} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$. Das gewöhnliche schwarze

Schiess- und Sprengpulver ist ein solches explosives Gemisch, das im 14. Jahrhundert in Europa allgemeiner bekannt wurde und aus etwa 75 Proc. NO_3K , 13 Proc. C und 12 Proc. S besteht. Bei der Entzündung derselben erfolgt die Verpuffung wesentlich im Sinne der Gleichung: $2\text{NO}_3\text{K} + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{N}_2$, wobei sehr grosse Gasvolumen (das tausendfache vom Volum des Pulvers) entwickelt und durch die Verbrennungswärme sehr stark ausgedehnt werden.

Der Salpeter findet auch Verwendung zur Darstellung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin.

Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kali, NO_2K . Durch Schmelzen von Kaliumnitrat, am leichtesten wenn man noch 2 Theile Blei zufügt, das den Sauerstoff aufnimmt. Kleine prismatische Krystalle. Zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht in absolutem Alkohol.

Kaliumhypochlorit, ClOK , ist nur in wässriger Lösung bekannt (s. S. 144); seine Bildung aus Chlor und Kalilauge oder Pottasche geht derjenigen des Kaliumchlorats vorher.

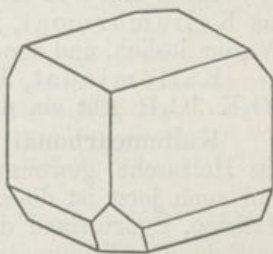
Kaliumchlorat, chlorsaures Kali, ClO_3K . Bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in warme Kalilauge und wurde bis in die neueste Zeit am vortheilhaftesten durch entsprechende Darstellung von Calciumchlorat (ClO_3Ca) und Zersetzen desselben mit Chlorkalium gewonnen. (Alles Nähere s. Chlorsäure S. 147.)

Wo grosse Wasserkraften disponibel sind, kann man Kaliumchlorat auch durch elektrolytische Spaltung von gelöstem Chlorkalium gewinnen; dabei erfolgt zunächst Zerlegung des Chlorkaliums in Chlor und Kalihydrat (letzteres neben Wasserstoff aus Kalium und Wasser entstehend); das Chlor wirkt dann weiter auf die Kalilauge ein, indem zunächst Kaliumhypochlorit und sodann Kaliumchlorat gebildet werden (vgl. S. 147), unter theilweiser Regenerirung des angewandten Chlorkaliums. Man hat also die Endgleichung: $6\text{ClK} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{K} + 5\text{ClK} + 3\text{H}_2$.

Es empfiehlt sich, die Elektrolyse von concentrirten Chlorkaliumlösungen bei 80° auszuführen; die Chlor liefernde Flüssigkeit um die Anode (aus Platin, Blei, Bleisuperoxyd) wird durch die, vermittelt zweckmässiger Vorrichtungen continuirlich von der Kathode zufließende Kalihydratlösung stets alkalisch gehalten; dabei erweist sich ein Zusatz von Kaliumcarbonat, zur Schonung der Elektrode, empfehlenswerth. Aus der resultirenden Anodenflüssigkeit bekommt man durch Eindampfen Kaliumchlorat, das man durch Abwaschen und Umkrystallisiren reinigt. In grossem Maassstabe wurde die Substanz auf diesem Wege zuerst seit 1891 in Vallorbes (Schweizer Jura) sowie in Savoyen fabricirt.

Das Kaliumchlorat tritt in durchsichtigen, glasglänzenden, monoclinen Tafeln (Fig. 152) auf, die bei ca. 359° schmelzen und bei nur wenig höherer Temperatur Sauerstoff (s. d.), abgeben, zu dessen Darstellung

Fig. 152.



das Salz daher im Laboratorium benutzt wird. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 3.3$ Thle. ClO_3K , bei 104.8° (Sdp. der gesättigten Lösung) = 60 Thle. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher das Salz Sauerstoff abgibt, findet es, wie der Salpeter, besonders in der Sprengstofftechnik und Feuerwerkerei Verwendung. Man benutzt es für die Masse der Zündhütchen, phosphorfreier Streichhölzer (mit Schwefelantimon), bengalischer Flammen und anderer Feuerwerkssätze, deren Darstellung indessen grosse Vorsicht erfordert.

Kaliumperchlorat, ClO_4K , wird durch vorsichtiges Schmelzen des Chlorats gewonnen (vgl. S. 148) und krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, die sich bei 0° in 143 Thln. Wasser lösen. Es zerfällt bei etwa 400° in Chlorkalium und Sauerstoff.

Brom und Jod bilden ganz ähnliche sauerstoffhaltige Kaliumsalze; das Kaliumbromat, BrO_3K , ist bei 0° in ca. 30, bei 100° in 2 Thln. Wasser löslich, und zersetzt sich stürmisch nach dem Schmelzen bei 350° .

Kaliumjodat, JO_3K . Schwerlösliches Salz. Saures jodsaures Kali $\text{JO}_3\text{K} \cdot \text{JO}_3\text{H}$ gibt ein durch Wasser zerlegbares Doppelsalz mit KCl.

Kaliumcarbonat, Pottasche, CO_3K_2 . Wurde früher lediglich aus Holzasche gewonnen, deren löslichen Hauptbestandtheil es bildet, und auch jetzt ist dieses noch in holzreichen Gegenden, wie in Ungarn, Galizien, Südrussland der Fall; beim Einäschern (von Buchenholz etc.) entsteht das Kaliumcarbonat aus den Kalisalzen organischer Säuren. Reich an solchen Salzen sind auch die Rübenmelasse und der Schafschweiss, welcher sich in der Wolle ansammelt; nach geeigneter Verarbeitung dieser Materialien erhält man durch Calciniren einen Rückstand, aus dem sich Kaliumcarbonat leicht ausziehen lässt. Seitdem das Stassfurter Salzlager Chlorkalium in jeder beliebigen Menge liefert, dient vorzugsweise dieses zur Darstellung von Kaliumcarbonat, welches durch ein dem Leblancprocess nachgeahmtes Verfahren gewonnen wird. Man gewinnt neuerdings aus Chlorkalium auch ein schwer lösliches Doppelsalz mit Magnesiumcarbonat, dem man das Kaliumcarbonat durch überhitztes Wasser entzieht; das Kaliummagnesiumcarbonat entsteht nach der Gleichung:

$$3\text{MgO} + 2\text{KCl} + 4\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} = 2(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{MgCl}_2,$$

wird durch eine Magnesiumbicarbonatlösung ausgewaschen und in geschlossenen Gefässen durch Wasser bei 115° in reine Pottasche, Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd zerlegt. Ganz reines Kaliumcarbonat erhält man durch Glühen von reinem Weinstein in einem eisernen Tiegel, Ausziehen des kohlehaltigen Rückstands und Eindampfen; man kann auch saures oxalsaures Kali oder Kaliumbicarbonat glühen.

Das Kaliumcarbonat ist ein weisses körniges Pulver vom spec. Gew. 2.3, welches erst bei etwa 880° schmilzt. Durch Kohle wird es bei Weissglut zu Kalium reducirt. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 83$ Thle. CO_3K_2 , bei $135^\circ = 205$ Thle. Aus einer concentrirten Lösung scheiden sich glasglänzende monocline Krystalle $2\text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ab, die das Wasser erst bei ca. 130° verlieren. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. — Das Kaliumcarbonat wird

benutzt zur Fabrication von Glas und Seife und für die Gewinnung zahlreicher Kaliumsalze.

Kaliumbicarbonat, CO_3KH , krystallisirt leicht in monoclinen wasserfreien Säulen, wenn man durch die Lösung des Carbonats Kohlendioxyd hindurchleitet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 Theilen Wasser mit neutraler Reaction. Die Lösung verliert schon beim Kochen CO_2 und letzteres entweicht vollständig unterhalb 200° , indem neutrales Carbonat zurückbleibt.

Kaliumisocyanat, CONK. Leichter wie durch den Luftsauerstoff (s. o.) wird die Oxydation des Cyankaliums durch Braunstein oder Mennige bewirkt. Zur Darstellung schmilzt man 8 Thle. entwässertes Ferrocyankalium mit 3 Thln. geglühter Pottasche und trägt in die eben noch flüssige Masse langsam 15 Thle. Mennige ein, worauf man nochmals stärker erhitzt; die erkaltete und pulverisirte Schmelze wird dann mit kochendem 85procentigem Weingeist ausgezogen. Daraus krystallisirt das Kaliumcyanat in durchsichtigen Tafeln, die sich in kaltem Weingeist nur schwer, in Wasser leicht lösen.

Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium, CSNK. Man trägt zur Darstellung in eine Schmelze von 2 Theilen Schwefel und 1 Thl. Pottasche nahezu 3 Thle. entwässertes Ferrocyankalium ein, erhitzt bis zum Verschwinden des letzteren, glüht hierauf stärker; die Schmelze wird mit Wasser extrahirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und das Rhodankalium aus Alkohol krystallisirt. Zerfliessliche Prismen, die sich mit 0.6 Thln. Wasser sehr stark abkühlen.

Kaliumsulfat, SO_4K_2 . Wird jetzt hauptsächlich aus Chlorkalium und Schwefelsäure, mit Salzsäure als Nebenproduct dargestellt und zum grossen Theil nach Leblanc auf Kaliumcarbonat (s. o.) weiter verarbeitet. Das schon lange bekannte Salz krystallisirt wasserfrei in farblosen, harten, rhombischen Pyramiden oder Säulen; spec. Gew. 2.64. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 8.5$ Thle. SO_4K_2 , bei $100^\circ = 26$ Thle. Es schmilzt bei etwa 1080° . Wird für Pottasche, Alaun und Glas benutzt.

Kaliumbisulfat, SO_4KH . Aus dem vorigen mit überschüssiger Schwefelsäure; krystallisirt bei einem Ueberschuss der letzteren in rhombischen Tafeln und zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser. Spec. Gew. 2.48. Löst sich bei 0° in ca. 3, bei 100° in 1 Thl. Wasser. Das Salz schmilzt nicht sehr hoch. — Man kennt verschiedene Doppelsalze des neutralen mit dem sauren Sulfat. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht das Kaliumbisulfat zuerst in Kaliumpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ über, welches bei etwa 600° SO_3 abspaltet.

Kaliumsulfid, schwefligsaures Kali, $\text{SO}_3\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird in grossen monoclinen Prismen erhalten durch Einleiten von SO_2 in Kaliumcarbonatlösung, bis kein CO_2 mehr entweicht, und Eindunsten der alkalisch reagirenden Lösung über Schwefelsäure.

Kaliumbisulfid, saures schwefligsaures Kali, SO_3KH , entsteht in farblosen Nadeln, wenn man die Lösung des vorigen Salzes oder von Kaliumcarbonat mit SO_2 sättigt und das Product durch Alkoholzusatz ausfällt. Es verliert an der Luft SO_2 .

Die Kalisalze der vom Selen und Tellur sich ableitenden Säuren gleichen den vorigen.

Die Oxyssäuren des Phosphors, Arsens, Antimons, Bors etc. geben mit Kali leicht lösliche und schwierig krystallisirende Salze, die wenig Verwendung finden.

Kaliumsilicat, Kaliwasserglas. Kaliummetasilicat, SiO_3K_2 ,

erhält man durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kaliumcarbonat (wobei SiO_2 nur ein Aequivalent CO_2 auszutreiben vermag) als glasartige zerfliessliche Masse, aus deren wässriger Lösung die Kieselsäure schon durch die Kohlensäure der Luft in einer rasch erhärtenden Form ausgeschieden wird. Das technische Kaliwasserglas wird durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von 3 Theilen Quarzpulver, 2 Theilen Pottasche und 0.2 Thln. Holzkohlenpulver und Herstellen einer Lösung vom spec. Gew. 1.25 gewonnen; es enthält meistens ein Tetrasilicat, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, und gleicht vollständig dem wohlfeileren Natronwasserglas.

Kaliumfluosilicat, Kieselfluorkalium, SiF_6K_2 . Scheidet sich beim Mischen von wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure mit der Lösung eines Kaliumsalzes sofort aus als amorpher, durchscheinender Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur über 800 Thle. Wasser zur Lösung braucht. In siedendem Wasser löst er sich wesentlich leichter und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Octaedern. Durch Alkalien wird das Kieselfluorkalium zerlegt.

Schwefelverbindungen des Kaliums.

Kaliumsulfid, K_2S , wird durch starkes Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als fleischfarbige, krystallinische Masse erhalten, die bei schwacher Rothglut zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt; an der Luft zieht dieselbe Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser unter Erwärmung.

Kaliumsulfhydrat, KSH. Weisse Prismen, die beim Schmelzen eine schwarzrothe Flüssigkeit liefern. Zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Man stellt gewöhnlich die wässrige oder alkoholische Lösung durch Sättigen von Kali mit H_2S dar; dieselbe gibt leicht H_2S ab und oxydirt sich an der Luft.

Man kennt wasserlösliche Polysulfide des Kaliums mit 2, 3, 4 und 5 Schwefelatomen. Als Schwefelleber (hepar sulfuris) bezeichnet man ein Gemisch dieser Polysulfide mit Kaliumsulfat oder Kaliumthiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2$), das sich beim Zusammenschmelzen (bei Luftabschluss) von Schwefel und Pottasche bildet; leberbraune oder grünliche Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Sulfide des Kaliums haben basischen Charakter und verbinden sich mit vielen Sulfiden zu Sulfosalzen.

Von Bedeutung für den Nachweis des Kaliums, das wie das Natrium fast nur lösliche Salze bildet, ist das Kieselfluorkalium oder Kaliumsilicofluorid, SiF_6K_2 ; ferner das ähnlich zusammengesetzte Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag, der in Aetherweingeist nicht löslich ist; sehr schwer in Wasser löslich ist auch das saure weinsaure Kali oder Kaliumbitartrat $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$. Die Kaliumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme schön blauviolett; Natriumverbindungen verdecken diese Erscheinungen, die man aber auch dann beim Betrachten der Flamme mittelst Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma mit einem Stich in's Rothe wieder sehr deutlich wahrnimmt. Demgemäss ist das Spectrum der Kaliumverbindungen durch eine rothe (α) und eine violette Linie (β) ausgezeichnet; ausserdem besitzt es noch eine schwache breite Linie mit der Fraunhofer'schen B des Sonnenspectrums zusammenfallend und in der Mitte ein schwaches breites continuirliches Spectrum (vgl. d. Spectraltafel). — Von Lithium und Natrium lässt sich das Kalium mit Hilfe des in Weingeist unlöslichen Kaliumplatinchlorids trennen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums eignen sich: Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kaliumnitrat, Kaliumplatinchlorid.

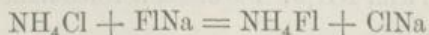
Ammoniumsalze.

Die einwerthige Gruppe (NH_4), „Ammonium“, in ihren Functionen den Alkalimetallen, besonders dem Kalium vollkommen ähnlich, findet sich mit den Halogenen oder mit entsprechenden Säureresten zu den Ammoniumsalzen vereinigt. Diese Salze entstehen durch directe Anlagerung des Ammoniaks (s. d.) an die Halogenwasserstoffe oder Sauerstoffsäuren, sowie auch durch zahlreiche andere Processe (aus Cyanverbindungen, Nitraten etc.) und sind daher in der Atmosphäre, im Regen-, Fluss- und Meerwasser, in der Ackererde und anderwärts anzutreffen. Weitaus die grösste Menge derselben wird jetzt dargestellt, indem man das Ammoniak nach Zusatz von Kalkmilch aus dem Ammoniakwasser abdestillirt, welches bei der Leuchtgasfabrication aus Steinkohle neben den anderen Producten erhalten wird; das Uebergegangene wird mit der Säure, deren Ammoniaksalz man gewinnen will, neutralisirt und die Lösung eingeeengt. Die Ammoniaksalze sind meistens in Wasser mit neutraler Reaction löslich und sämmtlich beim Erhitzen wenigstens theilweise flüchtig; manche verlieren schon beim Kochen der wässrigen Lösung Ammoniak. Mit den Kaliumsalzen zeigen die Ammoniumverbindungen die grösste Aehnlichkeit, die sich oft schon durch die isomorphe Krystallform zu erkennen gibt; schwer löslich sind, den Kaliumverbindungen ganz analog, namentlich Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ und saures weinsaures Ammoniak $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{NH}_4)$. Dem Kalium- und Natriumamalgam lässt sich das Ammoniumamalgam zur Seite stellen, das man durch Einwirkung von wässriger Salmiaklösung auf 1procentiges Natriumamalgam leicht erhält, das aber schon bei tiefer Temperatur unter ausserordentlicher Volumvergrösserung in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Die wässrige Lösung des Ammoniaks enthält dieses nicht als Ammoniumoxydhydrat, $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$, welches man überhaupt nicht kennt; wohl aber existiren beständige Verbindungen, in denen die Wasserstoffatome des Ammoniums durch „Kohlenwasserstoffreste“ ersetzt sind, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{OH}$, Tetramethyl-Ammoniumoxydhydrat. Ganz vorwiegend ist die Benutzung des Ammoniaks als Ammoniumsulfat zu landwirthschaftlichen Zwecken, als Stickstoffquelle für die Pflanzen, ausserdem braucht man die Ammoniaksalze auch noch zu mannigfachen anderen Zwecken.

Die Ammoniumverbindungen werden durch die fixen Alkalien zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Ammoniak lässt sich bei der Verflüchtigung sehr leicht an seinen Eigenschaften erkennen; hierbei ist indessen auf die Möglichkeit einer Verwechslung mit substituirten Ammoniakten (Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ u. s. w.) zu achten.

Fluorammonium, Ammoniumfluorid, NH_4Fl . Wird durch Zusammenbringen der Componenten oder durch Sublimation aus einem Gemenge von Salmiak und Fluornatrium:

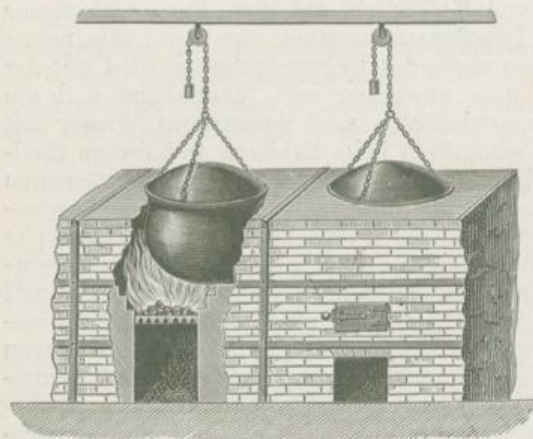


dargestellt. Es bildet leicht sublimirbare, zerfliessliche, hexagonale Prismen. Das trockene Salz kann nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden; es dient zum Aufschliessen von Silicaten. Beim Eindampfen der wäss-

rigen Lösung entweicht Ammoniak und wenn man dieses nicht fortwährend wieder ersetzt, krystallisirt saures Salz, NH_4Fl , HFl .

Salmiak. Chlorammonium, Ammoniumchlorid, NH_4Cl . Dieses Salz wurde früher gewonnen durch Erhitzen stickstoffhaltiger thierischer Substanzen und Sättigen des sublimirten kohlensauren Ammoniaks durch Salzsäure; es diente als Ausgangsmaterial für alle Ammoniakverbindungen. Die letztere wichtige Rolle kommt jetzt dem Ammoniakwasser der Gasfabriken zu, aus dem speciell auch der Salmiak hergestellt wird, indem man das wässrige Destillat (S. 62) mit Salzsäure

Fig. 153.



sättigt; man reinigt die zur Trockne eingedampfte Substanz durch Sublimation in eisernen Kesseln mit entfernbarem Deckel (Fig. 153), wobei man sie in weissen durchscheinenden, faserig zersplitternden, zähen Massen erhält. Der rohe Salmiak lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und erscheint dann in feinen, mehr oder weniger verzerrten Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; aus einer Harn-

stoff enthaltenden Lösung krystallisirt er in Würfeln. In Wasser löst sich der Salmiak unter beträchtlicher Wärmeabsorption; 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 28$ Theile Salmiak, bei $10^\circ = 33$ Theile, bei $100^\circ = 73$ Theile. In absolutem Alkohol ist er kaum löslich. Schon beim Kochen mit Wasser erleidet er eine geringe Zersetzung unter Verlust von Ammoniak. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorherige Schmelzung: wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ($= 0.89$) ergeben hat, enthält der farblose Dampf des Chlorammoniums in Folge vollständiger Dissociation ein Gemisch gleicher Molecüle NH_3 und HCl , die sich bei der Condensation wieder vereinigen. Das Chlorammonium findet Verwendung im Laboratorium, in der Färberei, zu medicinischen Zwecken, beim Löthen (da es in der Glühhitze die störenden Metalloxyde entweder reducirt oder in leicht schmelzbare Chloride verwandelt) u. s. w.

Bromammonium, NH_4Br . Weisses, zerfliessliches würfelförmiges Salz. Zersetzt sich an der Luft.

Jodammonium, NH_4J . Farblose, zerfliessliche Würfel, die leicht Jod verlieren.

Cyanammonium, $\text{NH}_4(\text{CN})$. Durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Chlorammonium. Leicht lösliche Würfel von alkalischer Reaction, die schon bei 36° unter Dissociation in's Sieden gerathen; sehr giftig.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammoniak, $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$. Durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Sechseckige Säulen des rhombischen Systems, isomorph mit Kalisalpeter. In Wasser löst sich das zerfliessliche Salz unter starker Temperaturerniedrigung äusserst leicht. Es schmilzt gegen 170° und sublimirt wenig höher theilweise in Folge einer Dissociation in NO_3H und NH_3 ; die Hauptmenge zerfällt dagegen in Wasser und Stickoxydul (Darstellung desselben: $\text{NO}_3\text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$); bei plötzlichem starken Erhitzen tritt dieser Zerfall sehr stürmisch ein. Das Ammoniumnitrat vereinigt sich bei tiefen Temperaturen sowohl mit NH_3 wie mit NO_3H zu leicht dissociirbaren Doppelverbindungen.

Ammoniumnitrit, salpetrigsaures Ammoniak, $\text{NO}_2(\text{NH}_4)$. Stickstoff und Wasserdampf treten unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung zu Ammoniumnitrit zusammen: $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2(\text{NH}_4)$; das Wasser verbindet sich derart schon beim Verdunsten an der Luft spurenweise mit Stickstoff zu diesem Salz, welches auch, obwohl in geringer Menge, in der Luft enthalten ist. Durch Zersetzen von Silbernitrit mit Salmiak, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung im Vacuum bekommt man Ammoniumnitrit als undeutlich krystallinische, durch Schlag und Erhitzen auf ca. 70° sehr heftig verpuffende Masse:



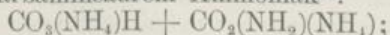
derselbe Zerfall erfolgt leicht schon in der wässrigen Lösung (Darstellung von Stickstoff, vgl. d.).

Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammoniak. Existirt in mehreren Sättigungsformen.

Neutrales Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wird am einfachsten dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in die concentrirte wässrige Lösung des käuflichen, sogenannten anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks. Unbeständige, nach Ammoniak riechende Krystalle, die gegen 60° in CO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ und 2NH_3 zerfallen.

Saures Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$. Wird krystallisirt in Guanolagern gefunden und entsteht aus dem vorigen beim Sieden an der Luft, oder auch beim Einleiten von CO_2 in die wässrige Lösung desselben; auf die eine oder andere Weise bildet es sich gleichfalls aus dem käuflichen Ammoniumcarbonat. Weisses geruchloses Krystallpulver oder harte, glänzende, rhombische Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 Theilen Wasser lösen. Aus einer schwach erwärmten und bei Luftabschluss gesättigten Lösung lässt es sich umkrystallisiren; die Lösung verliert an der Luft CO_2 ; das trockene Salz dissociirt sich bei etwa 60° .

Gewöhnliches (sogenanntes anderthalbfach-) kohlensaures Ammoniak (Hirschhornsalz) ist annähernd ein Gemisch von saurem Salz mit „carbaminsaurem Ammoniak“:



wurde früher durch Destillation von Knochen etc. gewonnen und wird jetzt meistens durch Sublimation von Ammoniumsulfat mit Calcium- oder Baryumcarbonat dargestellt, oder auch direct aus Ammoniakdämpfen und Kohlendioxyd. Durchscheinende, harte Krystallmasse, deren Ober-

fläche sich an der Luft unter partieller Verflüchtigung bald in das saure Salz umwandelt.

Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammoniak, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Findet sich in vulkanischen Gebieten, besonders in den Borsäurefumarolen. In Folge seiner Verwerthung zu Düngzwecken werden sehr grosse Mengen des Sulfats fabricirt, indem man das Ammoniak des Gaswassers in verdünnte Schwefelsäure leitet und zur Krystallisation eindampft. Durch Umkrystallisiren gereinigt bildet es wasserhelle rhombische Krystalle, (isomorph mit Kaliumsulfat), die sich bei 20° in ca. 1.3 Theilen Wasser, bei 100° im gleichen Gewichte Wasser lösen. In absolutem Alkohol löst es sich nicht. Das Ammoniumsulfat dient wie der Salmiak als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Aetzammoniak und Ammoniaksalzen. — Löst man es in erwärmter Schwefelsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten das saure Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)\text{H}$, aus.

Ammoniumphosphate. Das neutrale Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zur concentrirten Lösung des zweifach sauren Salzes in kleinen Krystallnadelchen ab, die an der Luft unter Austritt von NH_3 zunächst in einfach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$, übergehen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter weiterem NH_3 -verlust zweifach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{H}_2$, bilden. Das letztere Salz krystallisirt leicht in luftbeständigen, quadratischen Prismen, wenn man Ammoniak mit Phosphorsäure bis zur beginnenden sauren Reaction versetzt und eindampft. — Saures Ammoniumnatriumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{NaH} + 4\text{H}_2\text{O}$, (Phosphorsalz, seiner Auffindung entsprechend auch *sal urinae fixum* oder *sal microcosmicum* genannt), wird durch Auflösen von 5 Theilen gewöhnlichem Natriumphosphat und 2 Theilen $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$ in heissem Wasser und Erkaltenlassen bereitet. Grosse, durchsichtige, monocline Krystalle, die leicht schmelzen und Natriummetaphosphat (PO_3Na)₆ hinterlassen, weshalb man das Salz zu Löthrohrversuchen und Phosphorsalzperlen benutzt.

Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, entsteht bei sehr tiefer Temperatur aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder beim Einleiten der Dämpfe, welche man aus Kaliumsulfid und Salmiak erhält, in eine auf -20° abgekühlte Vorlage; wasserhelle, glänzende, leicht lösliche Krystalle, die an der Luft unter NH_3 -verlust in Ammoniumsulfhydrat übergehen. **Ammoniumsulfhydrat**, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, aus gleichen Raumtheilen Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; scheidet sich beim Einleiten von H_2S in alkoholisches Ammoniak krystallinisch aus. Schon gegen 50° ist es ganz in NH_3 und H_2S dissociirt. Die wässrige Lösung gewinnt man durch Sättigen von Ammoniaklösung mit H_2S ; dieselbe ist frisch bereitet farblos, wird aber beim Stehen gelb, indem sich durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs Polysulfide bilden; dieses gelbe Schwefelammonium entsteht auch beim Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfhydrats und findet Verwendung zu analytischen Zwecken. Mehrere von den Polysulfiden des Ammoniaks lassen sich in orangegelben oder rothen Krystallen gewinnen, die sich in der Wärme zerlegen, indem Schwefel zurückbleibt.

Zu den Ammoniumsalzen stellte man die Hydrazinsalze in ein ähnliches Verhältniss, wie die Salze des zweiwerthigen Calciums zu denjenigen des einwerthigen Kaliums; demgemäss konnte man in den Salzen des Hydrazins auch die zweiwerthige „Hydrazoniumgruppe“ ($\text{NH}_2\text{—NH}_2$) annehmen. Den Kalksalzen gleichen die Hydrazinsalze in mehrfacher Hinsicht, beispielsweise durch die Schwerlöslichkeit des Hydrazinsulfats. Trotzdem gibt man neuerdings einer etwas abweichenden Auffassung (S. 67) den Vorzug, indem man das schwerlösliche Hydrazinsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$, als ein saures Sulfat $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4$ betrachtet, welchem das leicht lösliche Sulfat, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, als neutrales Salz entspricht.

Chemische Verwandtschaft abhängig von der Stellung im System.

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind unter allen bisher besprochenen Elementen die elektropositivsten (S. 122) und verdrängen alle übrigen Metalle aus ihren salzartigen Verbindungen. Hiervon hat man bei der Entdeckung und lange auch bei der Darstellung mancher Elemente, wie Magnesium (S. 310), Beryllium (S. 308), Aluminium (S. 291), Bor (S. 286) und Silicium (S. 256) Gebrauch gemacht. Seinerseits kann aber auch das Magnesium, obwohl minder elektropositiv als Natrium und Kalium, noch mit Vortheil zur Isolirung beispielsweise des Siliciums (S. 256) oder Bors (S. 286) benutzt werden. So verdrängen im Allgemeinen die elektropositiven Elemente die minder positiven oder gar negativen, ganz im Sinne der elektrochemischen Reihe, indem das Vereinigungsbestreben (Chemische Verwandtschaft, Affinität) zweier verschiedener Atome (oder Atomgruppen) sich um so mehr geltend macht, je grösser auch die Differenz in der Stärke der Polarität dieser Atome oder Atomgruppen ist. Da nach Berzelius die elektrochemische Reihe der basischen Oxyde im Wesentlichen mit derjenigen der Elemente übereinstimmt, versteht es sich ohne Weiteres, dass Kalilauge und Natronlauge im Stande sind, die übrigen Basen aus der wässrigen Lösung ihrer Salze zu verdrängen und in der Regel als unlösliche Hydroxyde abzuschcheiden.

Diese Verhältnisse sind zwar in der neueren Zeit neben anderen Problemen etwas zurückgetreten, haben aber darum von ihrer hervorragenden Bedeutung nichts eingebüsst, denn, wie bereits (S. 123) dargestellt worden ist, findet sich die elektrochemische Reihe von Berzelius, in einer freilich ganz bedeutend vervollkommenen Form, im periodischen oder natürlichen System der Elemente wieder. Nur sind in diesem letzterem nicht eine, sondern mehrere elektrochemische Reihen — die „Perioden“ — vorhanden.

Es sei hier nur noch kurz an einige praktische wichtige Fälle erinnert, in denen ein Metall ein anderes, welches in Salzform sich in wässriger Lösung befindet, zu ersetzen und auszuschcheiden vermag. Genau so, wie das Zink und Eisen den Wasserstoff aus verdünnter

Schwefelsäure in Freiheit setzen (S. 21), scheiden sie auch Metalle aus ihren Lösungen ab. So wird durch Zink flockiges Zinn aus Zinnchloridlösung gefällt, indem Zinkchlorid in Lösung geht (S. 279); ein in verdünnter Bleiacetatlösung eingestellter Zinkstreifen gibt einen „Bleibaum“ (S. 280); die Ausfällung des Kupfers durch Eisen benutzt man für die Gewinnung des ersteren Metalls (S. 350); ein in eine Quecksilberlösung eingetauchtes Kupferblech überzieht sich sofort mit einer Schicht von Quecksilber (Reaction auf letzteres), u. s. f. Derart hat man für die wichtigeren Schwermetalle, in Ergänzung der Reihe S. 122, nachstehende Reihenfolge, in welcher jedes Metall durch das ihm folgende elektropositivere aus seinen Salzen (d. h. Verbindungen mit elektronegativen Atomen oder Atomgruppen) verdrängt wird: — Au, Pt, Ag, Hg, Cu, Pb, Sn, Fe, Zn +. Uebrigens kommt auch dem Wasserstoffe selbst ein Platz in dieser Reihe zu, denn es ist nachgewiesen worden, dass er unter starkem Drucke einige Edelmetalle wie Silber und Gold, aus ihren Lösungen ausfällen kann; woraus sich die vollständige Analogie der Säurehydrate mit den Salzen ergibt (über die metallische Natur des Wasserstoffs vgl. S. 407).

Für die Gewinnung des Silbers entzieht man dasselbe seinen Verbindungen durch metallisches Quecksilber, wobei flüssiges Silberamalgame entsteht; in ähnlicher Weise kann man auch beim Golde verfahren. Nach neueren Versuchen vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen auch sonst das sich in molecularer Form ausscheidende Metall mit dem die Fällung bewirkenden zu schwarzen, mitunter krystallisirenden Legirungen; so wurden erhalten Cu_2Cd , AuCd_3 , Cu_3Sn etc. (Ber. 27, I, 630.) Aus verdünnten Silbernitratlösungen erhält man mit Zink eine Silberzinklegirung, der jedoch durch concentrirte Silberlösung oder durch Säuren das Zink entzogen wird.

Unter ganz denselben Gesichtspunkten, also aus dem grösseren Vereinigungsbestreben bei grösseren „elektrischen Differenzen,“ erklärt sich auch die Verdrängung des Jods aus Wasserstoff- oder Metallverbindungen durch Brom, und diejenigen des Broms durch Chlor etc. (vgl. das bereits S. 165 f. Gesagte). Der Unterschied ist nur der, dass bei der Metallverdrängung der positive Bestandtheil des Moleküls durch einen positiveren ersetzt wird, während bei der Halogenverdrängung der negative Bestandtheil durch einen noch negativeren Ersatz findet: in einen wie im anderen Falle kommt die grössere elektrische Differenz der Atome oder Atomgruppen zur Geltung. Ebendasselbe ist aber auch der Fall, wenn Chlor aus seiner Verbindung mit der äusserst negativen Gruppe (O_3H) in der Chlorsäure durch das positivere Brom verdrängt wird; oder wenn das Jod an die Stelle des Chlors in der Ueberchlorsäure tritt, indem das positivere Jod eine grössere Affinität zu der höchst negativen Gruppe (O_4H) besitzt als Chlor.

Ueber die Umsetzungen der Salze.

Den allgemeinen Bemerkungen über die Vorbedingungen chemischer Processe (S. 115) ist speciell für die Reactionen der Metallsalze noch Einiges beizufügen.

Glatt verlaufende Umsetzungen zweier Salze, oder eines Salzes mit einer Säure oder mit einer Base, werden in erster Linie durch die starke Affinität der verschiedenen Componenten dieser Substanzen bedingt. Mischt man beispielsweise die wässrige Lösung genau äquivalenter Mengen von Kaliumfluorid und braunem Eisenchlorid, dann erfolgt glatte Umsetzung zu Ferrifluorid und Chlorkalium: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KFl} = \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + 6\text{KCl}$; man erkennt das nicht nur an der Farblosigkeit der resultirenden Lösung, sondern auch daran, dass sie keine der äusserst empfindlichen Eisenchloridreactionen (z. B. Rothfärbung mit Rhodankalium) mehr gibt.

Glatte Zersetzungen erfolgen besonders auch dann, wenn die physikalischen Eigenschaften eines Productes (z. B. dessen Unlöslichkeit, die indessen auch wiederum mindestens theilweise durch die Affinität seiner Bestandtheile bedingt wird) die Ausscheidung desselben aus der Reactionsmischung veranlassen. Vermischt man die concentrirten oder verdünnten Lösungen äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Chlorbaryum, dann findet die vollständige Fällung des Baryums als ganz unlösliches Baryumsulfat statt: $\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{BaCl}_2 = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{KCl}$.

Sehr häufig hängt der mehr oder weniger vollständige Reactionsverlauf von den physikalischen Bedingungen des Versuchs (Druck, Temperatur), von der grösseren oder geringeren Wassermenge, die zugegen ist u. s. w., ab.

Mischt man äquivalente Mengen von gepulvertem Natriumnitrat und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie, dann destillirt Salpetersäure über (S. 73) u. Natriumsulfat bleibt im Rückstand: $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}_3\text{Na} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2\text{NO}_3\text{H}$; für den vollständigen Umsatz ist hier die Verflüchtigung der Salpetersäure entscheidend.

Lässt man dagegen gleiche Aequivalente (in Grammen) Natronhydrat, Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat in wässriger Lösung auf einander reagiren, dann befinden sich in dieser Lösung nebeneinander in bestimmter Menge Natriumnitrat, Natriumbisulfat, Hydrate der Schwefelsäure und Hydrate der Salpetersäure; zu demselben Endzustand gelangt man auch, wenn man von 1 Aequivalent (in Grammen) Natriumnitrat und 1 Aeq. Schwefelsäure [wobei 288 kleine cal. entbunden werden], oder von 1 Aeq. Natriumsulfat und 1 Aeq. Salpetersäure [wobei eine Wärmeabsorption von 1752 cal. im Calorimeter zu beobachten ist] ausgeht. Die genaue Kenntniss der „Wärmetönungen“ aller Vorgänge, die in einer solchen Lösung eintreten können, führt auf Grund obiger Daten zu dem Resultat, dass $\frac{2}{3}$ des Natrons sich mit der Salpetersäure, und $\frac{1}{3}$ sich mit der Schwefelsäure verbinden.

Mischt man Natriumnitrat mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium, beide in der erforderlichen Menge heissen Wassers gelöst, dann erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $\text{NO}_3\text{Na} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{NaCl}$; das Chlornatrium scheidet sich fast ganz aus und aus der Mutterlauge kann man reinen Kalisalpeter gewinnen (S. 472). Bringt man aber die beiden Salze in verdünnter Lösung zusammen, dann sind in der letzteren nach Berthollet alle 4 Salze vorhanden, die nach der Gleichung bei der wechselseitigen Umsetzung in Betracht kommen können.

Die Umsetzung von Silbernitrat mit Chlorkalium: $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{AgCl}$, ist dagegen unter allen Umständen vollständig, weil das Chlorsilber sich stets als ganz unlöslicher Körper ausscheidet.

Eine Erklärung für den Gleichgewichtszustand von in Lösung auf einander einwirkenden Salzen bietet die Theorie von Guldberg und Waage, wonach die Kräfte je zweier einander entgegenwirkender Processe einander gerade gleich sein müssen. Die Kraft, mit welcher ein Process sich geltend zu machen sucht, ist proportional den gerade vorhandenen Mengen derjenigen Stoffe, deren Anwesenheit für sein Eintreten erforderlich ist, und ausserdem einer gewissen, nur von der Natur des Processes abhängigen Constanten. Aus diesen Grössen lässt sich stets eine bestimmte Gleichung für das Gleichgewicht aufstellen.

67. Rubidium.

$\text{Rb} = 85.4$.

Gelegentlich ihrer spectralanalytischen Untersuchungen entdeckten Bunsen und Kirchhoff 1860 im Lepidolith von Rozena in Mähren das Rubidium (rubidus = dunkelroth), dessen Anwesenheit in jenem Kaliumaluminiumsilicat, obwohl dasselbe nur 0.24 Proc. Rubidium enthält, sich bei dessen Verarbeitung durch zwei prachtvolle violette und zwei im äussersten Roth liegende Linien verräth (vgl. d. Spectraltafel).

Das Rubidium ist als Begleiter des Kaliums sehr verbreitet, obwohl es stets nur in geringen Mengen auftritt. Eine ziemlich ergiebige Quelle für Rubidiumpräparate ist neuerdings der rubidiumhaltige Stassfurter Carnallit geworden. Eine ganz scharfe Trennungsmethode des Rubidiums von dem überaus ähnlichen Kalium gibt es nicht; weil Rubidiumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$ noch schwerer löslich in Wasser ist, als das Kaliumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, lässt sich dieses letztere durch Auskochen mit Wasser entfernen.

Das Rubidium selbst kann durch Destillation seines verkohlten weinsauren Salzes aus einer eisernen Retorte isolirt werden, ganz so wie Kalium. Leichter erhält man es durch Glühen seines Oxydhydrats mit Aluminium ($4\text{RbOH} + \text{Al}_2 = \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Rb}_2 + 2\text{H}_2$); oder durch Glühen von Rubidiumhydroxyd mit Magnesium ($2\text{RbOH} + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + 2\text{Rb} + \text{H}_2$) in einem nahtlosen Eisenrohr, dessen abgebogenes Ende in Paraffinöl eintaucht. Rubidium ist silberweiss und selbst bei starker Kälte noch sehr weich; sein spec. Gew. ist 1.52; es schmilzt bei 38.5° ; sein Dampf erscheint blaugrün. An der Luft oder in trockenem Sauerstoff oxydirt es sich unverzüglich, im letzteren zu Rubidiumdioxyd RbO_2 . Auf Wasser geworfen, verbrennt es sofort mit violetter Flamme.

Rubidiumoxydhydrat, RbOH , gleicht dem Aetzkali. Rubidiumchlorid, RbCl , glasglänzende Würfel, leichter in Wärme löslich, schmelzbarer und flüchtiger als Chlorkalium. Rubidiumjodid, RbJ , vereinigt sich mit Br_2 zu RbBr_2J . Auch RbBr_3 , RbCl_4J und ähnliche Halogenverbindungen sind bekannt. Rubidiumalaun, $\text{SO}_4\text{Rb}_2 + (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$, ist etwa sechsmal schwerer in Wasser löslich als Kalialaun, und daher gleichfalls zur Trennung der beiden Alkalimetalle geeignet.