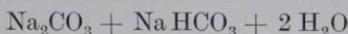


Trona ist ein Mineral der Formel



das man in Ägypten findet.

469. Eigenschaften der Natriumsalze (des Na'-Ions). Sie sind fast alle in Wasser löslich, mit Ausnahme des Perjodats NaJO_4 und des zweibasischen Pyroantimonats $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Man benutzt eine Lösung von zweibasisch pyroantimonsaurem Kali, um die Anwesenheit von Natriumsalzen zu erkennen, die mit diesem Reagens einen kristallinen Niederschlag geben.

Alle flüchtigen Natriumverbindungen färben die Flamme gelb. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich. Das Spektrum des Natriums ist charakteristisch und besteht aus einer gelben Linie (D von Fraunhofer.) In Wirklichkeit besteht diese Linie aus zwei sehr nahe aneinanderliegenden Linien $\lambda = 589,5$ und $589,9$.

Man wägt das Natrium als Chlorid oder als Sulfat. 100 Teile NaCl entsprechen 39,4 Teilen Natrium, 100 Teile Na_2SO_4 32,43 Teilen.

Bildungswärme einiger Natriumverbindungen.

	fest	gelöst		fest	gelöst
NaFl	110 700	110 160	NaOH	102 700	112 500
NaCl	97 900	96 600	Na_2SO_4	328 100	328 500
NaBr	89 800	89 500	NaNO_3	110 700	106 500
NaJ	75 900	77 200	Na_2CO_3	270 800	276 400
Na_2O	91 200				

Alle diese Bildungswärmen mit Ausnahme der des Oxyds sind etwas kleiner als die der entsprechenden Kaliverbindungen. Das Natrium ist weniger metallisch als das Kalium.

Kalium K.

Atomgewicht 38,82.

470. Das Kalium ist ein Metall, das in der Natur in großen Mengen vorkommt. Man findet es in den Verdunstungsrückständen des Meerwassers als Chorkalium KCl, Sylvin, und als Doppelsalz von Chorkalium und Chlormagnesium MgCl_2KCl , Karnallit. Diese beiden Salze sind die Bestandteile, von denen man für die Darstellung fast aller Kaliumverbindungen ausgeht.

Das wichtigste Kaliummineral ist der Feldspat (Orthoklas), d. h. ein Doppelsilikat des Aluminium und des Kalium von der Formel



Dieser Feldspat ist die Grundlage sehr viel verbreiteter Gesteine; die meisten der ältesten Gesteine, Granit und Gneis, enthalten große Mengen von Feldspat. Trotz seiner anscheinenden Widerstandsfähigkeit unterliegt dieses Mineral im Laufe der Jahrhunderte unter dem Einfluß des Wassers und der atmosphärischen Kohlensäure einer Zersetzung.

Die Reaktion ist reversibel. Zur Darstellung des kaustischen Kalis kocht man eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali mit gelöschtem Kalk. Das entstehende kohlensaure Calcium ist sehr wenig löslich, was die Reaktion weiter führt. Bringt man eine Lösung von kohlensaurem Kali mit gelöschtem Kalk zusammen, so dissoziiert dieser teilweise. Er ist ja tatsächlich im Wasser etwas löslich. Die Lösung enthält dann die Ionen Ca'' , OH' , K' und CO_3'' . Da das Löslichkeitsprodukt (vgl. 165) von CaCO_3 sehr klein ist, so verschwinden die Ionen Ca'' und CO_3'' zum größten Teil als CaCO_3 ; das Produkt der Konzentrationen $C_{\text{Ca}} \times C_{\text{OH}}^2$ sinkt dann unter das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydroxydes, von dem sich eine neue Menge auflöst, die so einen neuen Vorrat von Ca'' und OH' -Ionen hereinbringt. Jene verschwinden ihrerseits wieder als CaCO_3 . Die Lösung reichert sich so allmählich an OH' -Ionen an, ihre Konzentration an K' -Ionen bleibt beständig, während die Ca'' - und CO_3'' -Ionen sich abscheiden. Die Löslichkeit des gelöschten Kalkes nimmt ab, da einer der Faktoren des Löslichkeitsproduktes, C_{OH} , beständig zunimmt. Schließlich wird ein Augenblick kommen, in dem die Konzentration der Ca'' -Ionen derjenigen gleich sein wird, die der Löslichkeit von CaCO_3 entspricht. Dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Das wird um so später vor sich gehen, je kleiner C_{OH} sein wird, also in Gegenwart einer je größeren Wassermenge man arbeitet.

Angenommen das Gleichgewicht sei eingetreten und das Volumen der Lösung werde jetzt verdoppelt. Die Konzentration der OH' - und K' -Ionen verringert sich um die Hälfte, aber die der Ca'' - und CO_3'' -Ionen wird die gleiche bleiben, da der kohlensaure Kalk sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat. Dann wird das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydroxyds nicht mehr erreicht, denn die Grenzkonzentration des gelöschten Kalkes ist an die der Ca'' - und OH' -Ionen durch die Bedingung geknüpft

$$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = k \cdot C_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{OH}}^2 \quad (1)$$

Es wird sich eine so große Menge Kalk auflösen, bis das Löslichkeitsprodukt dieses Körpers erreicht ist. Nun ist einer der Faktoren dieses Produktes C_{OH}^2 durch die Verdünnung viermal kleiner geworden, der andere Faktor C_{Ca} sollte folglich viermal größer werden. Dadurch aber würde die Konzentration der Calciumionen einen mit der Löslichkeit des Calciumcarbonates unvereinbaren Wert annehmen. Tatsächlich hat sich ja die Konzentration der CO_3'' -Ionen um die Hälfte verringert; soll das Löslichkeitsprodukt $S_{\text{CaCO}_3} = k' C_{\text{Ca}} C_{\text{CO}_3}$ erreicht sein, so genügt eine doppelte Konzentration der Ca'' -Ionen. Da sie infolge der Auflösung des Kalkes viermal größer zu werden bestrebt ist, so fällt eine gewisse Menge von Calciumkarbonat aus, d. h. die Reaktion wird vollständiger.

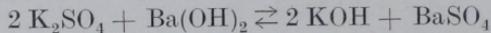
Ebenso könnte man darlegen, daß eine Verkleinerung des Volumens der Lösung die Entwicklung der Reaktion im umgekehrten Sinne herbeiführt.

Infolge des Umstandes, daß Calciumhydrat eine zweisäurige Base ist, daß die Konzentration der OH' -Ionen also in der zweiten Potenz an

dem durch die Gleichung (1) definierten Gleichgewicht teilnimmt, hängt der Gleichgewichtszustand von der Verdünnung der Lösung ab.

Der Versuch hat gelehrt, daß Lösungen mit dem Höchstgehalt von 10% kohlen-sauren Kaliums zu verwenden sind. Man dekantiert die Lösung von dem Niederschlag von kohlen-saurem Kalk ab und dampft schnell in eisernen oder silbernen Schalen ein. So erhält man mehr oder minder reines kaustisches Kali, das die löslichen Verunreinigungen des kohlen-sauren Kaliums enthält. Durch Behandlung mit Alkohol löst man KOH auf; die anderen Salze bleiben als unlöslicher Rückstand zurück. Durch Destillation der alkoholischen Lösung erhält man das reine kaustische Kali, das als alkoholgereinigtes bezeichnet wird.

Sehr reines Kaliumhydroxyd kann man sich durch doppelte Umsetzung zwischen gelöstem Baryumhydroxyd und Kaliumsulfat verschaffen. Die praktisch vollständige Unlöslichkeit des Baryumsulfats sichert die vollständige Gleichgewichtszerstörung, die gänzliche Abscheidung der Ba⁺⁺ und SO₄^{''}-Ionen.



Das Kaliumhydroxyd wird jetzt industriell durch Elektrolyse von Chlorkalium hergestellt (vgl. Chlor).

Das Kaliumhydroxyd ist ein weißer, kristallinischer, zerfließlicher, in Wasser sehr löslicher Körper. Auch in Alkohol löst er sich auf. Seine kaltgesättigte Lösung enthält 60% KOH; durch Abkühlung liefert sie ein kristallisiertes Hydrat KOH·H₂O. Die konzentrierten Lösungen sind sehr ätzend und zerstören schnell die Gewebe. Kaliumhydroxyd ist die stärkste der gebräuchlichen Basen. Es dient hauptsächlich zur Herstellung der grünen Seife und der Oxal-säure, in der Medizin manchmal als Ätzmittel.

472. Chlorkalium KCl erhält man durch Einwirkung warmen Wassers auf Karnallit. Man behandelt den rohen Karnallit mit einer warmen Chlormagnesiumlösung; nur Karnallit löst sich auf, da die anderen Salze in MgCl₂-Lösungen unlöslich sind; man läßt darauf erkalten. Der Karnallit zerfällt in sehr lösliches MgCl₂·H₂O und Chlorkalium, das auskristallisiert. Chlorkalium ist in 2,8 Teilen Wasser von 0° löslich. Es dient als Ausgangssubstanz für die Herstellung des kaustischen Kalis und des Salpeters. Außerdem ist es ein sehr wichtiges chemisches Düngemittel. Dem Ackerboden erstattet man die durch die Ernten (Rüben, Getreide usw.) entzogenen Kalisalze in Form von Chlorkalium oder Kaïnit KCl·MgSO₄·3 H₂O wieder.

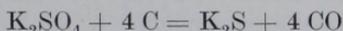
Bromkalium KBr stellt man dar, indem man Eisenbromür (aus Fe + Br₂) mit kohlen-saurem Kalium fällt. Nach Abfiltrieren des Ferrokarbonats läßt man das Bromkalium durch Verdunsten auskristallisieren. Es kristallisiert in großen, farblosen Würfeln, die im 1,5fachen ihres Gewichtes in Wasser von 17° löslich sind. Bromkalium wird in der Medizin und bei der Darstellung photographischer Platten und Papiere verwendet.

Jodkalium JK wird wie das vorstehende Salz dargestellt. Es kristallisiert in farblosen, sehr wasserlöslichen Würfeln. Die Lösung

von 100 Teilen des Salzes verlangt 70 Teile Wasser. Es ist das wichtigste Jodsalz.

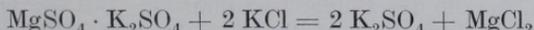
Kaliumchlorat KClO_3 (vgl. Darstellung von Chlorsäure). Bei 0° löst es sich in 33 Teilen Wasser, bei 100° in 1,6 Teilen. Es wird in der Pyrotechnik verwendet, vor allem auch bei der Herstellung der schwedischen Zündhölzchen, deren Zündmasse im wesentlichen aus einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon besteht. Die Färberei gebraucht gleichfalls Kaliumchlorat als Oxydationsmittel. Endlich wird es auch als Medikament verwendet.

Schwefelkali K_2S erhält man durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle:



Ohne Zersetzung löst es sich in wenig Wasser; große Wassermengen setzen es in Schwefelwasserstoff und Hydroxyd um (vgl. 213). Als Schwefelleber bezeichnet man ein Gemisch von Kaliumsulfid, Polysulfid und Hyposulfid, das man durch Schmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel erhält.

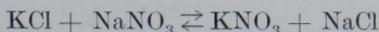
Das neutrale schwefelsaure Kali K_2SO_4 entsteht durch Einwirkung von Chlorkalium auf Schönit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$



Dank seiner geringen Löslichkeit scheidet es sich bei der Kristallisation zuerst aus. Das Kaliumsulfat bildet harte, dem rhombischen System angehörige Kristalle, die durch sechsflächige Pyramiden begrenzt sind. In Wasser ist es wenig löslich (10% bei 15°).

Das saure Kaliumsulfat KHSO_4 entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das neutrale Sulfat. In Wasser ist es reichlich löslich (30%). Seine Lösung besitzt starke saure Reaktion und gibt, wenn sie verdünnt genug ist, durch Kristallisation neutrales Sulfat K_2SO_4 . Tatsächlich ist unter diesen Bedingungen das Ion HSO_4' fast vollständig in SO_4'' u. H' gespalten (vgl. 237), und da das neutrale Sulfat der wenigst lösliche der Körper ist, die aus den Ionen HSO_4' , SO_4'' , K' und H' entstehen können, so kristallisiert es zuerst aus, während sich in der Lösung Schwefelsäure ansammelt ($\text{H}' + \text{SO}_4\text{H}'$). Will man KHSO_4 kristallisiert herstellen, so fügt man der Lösung Schwefelsäure zu. So verringert man die Konzentration der SO_4'' -Ionen, und das Löslichkeitsprodukt des neutralen Sulfats wird nicht mehr erreicht. Das saure Kaliumsulfat schmilzt bei 200° und zersetzt sich bei 300° in Wasser und Pyrosulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, (vgl. 244), das bei Rotglut unter Bildung von neutralem Sulfat und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

473. Kaliumnitrat, Kalisalpeter KNO_3 entsteht bei der Salpetergärung in Gegenwart von kohlensaurem Kali (vgl. 288). Dargestellt wird es jetzt durch doppelte Umsetzung von Chlorkalium und Natriumnitrat



Salpeter ist in der Wärme sehr stark, in der Kälte wenig löslich, während dagegen die Löslichkeit des Kochsalzes mit der Temperatur

sehr wenig wechselt. Löst man in der Wärme ein Gemisch von KCl und $NaNO_3$ auf und verdampft die Lösung, so entsteht aus den Na^+ und Cl^- -Ionen eine gewisse Menge $NaCl$, das von den Salzen, die sich bilden können, das in der Wärme am wenigsten lösliche ist. So scheidet man den größten Teil der Na^+ - und Cl^- -Ionen ab. Chlorkalium und Natriumnitrat können sich vor dem Erkalten nicht trennen. Aber bei niedriger Temperatur ist Kaliumnitrat sehr wenig löslich; da sein Löslichkeitsprodukt weit überschritten ist, kristallisiert es reichlich aus, wenn man die Lösung abkühlen läßt.

Der so dargestellte Salpeter wird als Konversionssalpeter bezeichnet. Er enthält immer ziemlich reichliche Anteile von Kochsalz, das in die Kristalle eingeschlossen ist, und von denen man es durch aufeinanderfolgende Kristallisation befreien muß. Kaliumnitrat kristallisiert in großen Prismen. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 13 Teile, bei 100° 247 Teile. Kalisalpeter dient zur Herstellung des Schießpulvers.

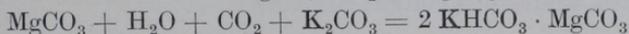
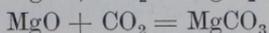
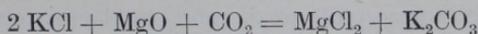
474. Schießpulver besteht aus einer Mischung von Holzkohle, Schwefel und Salpeter, die ungefähr 75% KNO_3 , 12,5% C und S enthält. Die Verhältnisse schwanken etwas nach den Ländern und auch je nach den Zwecken, für die das Pulver bestimmt ist. Der zur Darstellung des Pulvers dienende Salpeter muß aus mikroskopischen Kristallen bestehen und darf kein Natriumchlorid oder Nitrat enthalten, die das Salz hygroskopisch machen würde. Der benutzte Schwefel ist Stangenschwefel. Die Holzkohle wird bei niedriger Temperatur durch Verkohlen von porösen Holzarten (Erlen, Birken) hergestellt. Nachdem man die Produkte getrennt gepulvert und gesiebt hat, mischt man sie in Kugelmöhlen. So erhält man ein sehr leichtes Pulver, das Mehlpulver. Man setzt 10% Wasser hinzu und zerreibt in Stampfmöhlen; das Pulver wird dann kompakt. Darauf wird es entweder durch Pressen in Kuchen zusammengedrückt oder in Körnfässern gekörnt und dann im trockenen Luftstrom entwässert. Der Pulverkuchen wird in Zylinder oder sechsseitigen Prismen zerschnitten, die 40—100 g wiegen und zum Laden der schweren Geschütze dienen.

Die Bedeutung dieser Fabrikation nimmt sehr schnell ab. Die rauchlosen Pulver (org. Chemie) haben fast vollständig das Schwarzpulver als Ladung von Kriegswaffen ersetzt. Bei der Verbrennung des Pulvers oxydiert der Salpeter den Kohlenstoff und Schwefel; es entstehen hauptsächlich Kaliumsulfat, -sulfid K_2S und -karbonat, feste Bestandteile, die den Rauch bilden. Zugleich entstehen Gase: CO_2 , CO und N_2 . Diese werden durch die Verbrennung hoch erhitzt und entwickeln einen Druck, der 6000 Atmosphären erreicht, wenn das Pulver im eigenen Volumen verbrennt. 1 kg Pulver kann bei der Verpuffung eine Arbeit von 350 000 kgm leisten. Die chemische Gleichung für die Verbrennung des Pulvers ist sehr kompliziert.

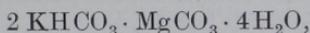
475. Neutrales Kaliumkarbonat, Pottasche, K_2CO_3 . Man kann es darstellen:

1. nach dem Leblanc-Verfahren (vgl. Natriumkarbonat).

2. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid unter Druck auf ein Gemisch von Magnesia, MgO , und Chlorkalium in Gegenwart von Wasser:



Es entsteht ein lösliches Doppelkarbonat



das bei 120° zerfällt in sehr lösliches K_2CO_3 , H_2O , CO_2 und $MgCO_3$, das sich unlöslich abscheidet.

3. Durch Verbrennung von Rübenschlempe. Nach Auskristallisieren des Zuckers der Rübensäfte bleiben an organischen Kalisalzen reiche Melassen, die ihr einen abscheulichen Geschmack geben. Diese Melasse überläßt man der alkoholischen Gärung, um den noch darin enthaltenen Zucker auszunutzen, und der Gärungsrückstand, als Schlempe bezeichnet, wird verbrannt. So gewinnt man beträchtliche Mengen von kohlen-sau-rem Kali.
4. Durch Auswaschen von Holzasche. Das Verfahren wird in holzreichen Ländern verwendet, bedeutet aber eine wahre Plünderung des Waldes. 1 cbm Holz gibt im allgemeinen nur 1 kg kohlen-saures Kalium. Die Asche wird mit Wasser behandelt; kohlen-saures Kali löst sich auf und wird durch Eindunsten der Lösung abgeschieden.
5. Durch Waschen der rohen Wolle entfernt man den Wollschweiß, der bis zu 60% des Gewichtes der Rohwolle betragen kann. Der Wollschweiß enthält Kalisalze, Fette, Cholesterin usw. Die Waschwasser werden eingedampft, der geglühte Rückstand liefert ziemlich reine Pottasche.

Kohlen-saures Kalium, vulgär als Pottasche bezeichnet, ist in Wasser außerordentlich löslich (110% bei 15°) und zerfließlich; daher ist es nur schwierig kristallinisch herzustellen. Gewöhnlich sieht es wie ein weißes körniges Pulver aus. Seine Lösungen sind merklich hydrolysiert und verdanken dem Kalihydroxyd, das sie enthalten, ihre starke alkalische Beschaffenheit.

Kaliumbikarbonat (aus K_2CO_3 in konzentrierter Lösung + CO_2) bildet schöne Kristalle, die im Vierfachen ihres Gewichtes an Wasser löslich sind und bei 100° in neutrales Karbonat, Wasser und Kohlensäureanhydrid zerfallen; es dient zur Darstellung von reinem K_2CO_3 .

Kaliumsilikat. Schmilzt man kohlen-saures Kalium mit den entsprechenden Mengen von Kieselsäureanhydrid, so erhält man entweder Kaliumortho- oder -metasilikat. Die Silikate sind amorph, glasig und in Wasser löslich. Die Lösung wird zur Dichtung (Verkieselung) von Bausteinen verwendet. Um die empfindlichen Kalksteine vor einer

Auflösung durch das mit Kohlensäureanhydrid beladene Wasser zu schützen, bedeckt man sie mit einer Lösung von Kaliumsilikat. Das Salz wird durch CO_2 zersetzt; es entsteht lösliches Kaliumkarbonat, das vom Regen weggespült wird, und es bleibt ein Überzug von amorpher Kieselsäure, die den darunterliegenden Stein gegen die atmosphärischen Einflüsse schützt.

476. Eigenschaften der Kalisalze. Die Kalisalze sind fast alle in Wasser löslich. Das Ion K' bildet unlösliche Salze mit den salzbildenden Resten ClO_4' , PtCl_6'' , SiFl_6'' .

Das Kaliumperchlorat KClO_4 ist ein weißer, kristallinischer Niederschlag.

Das Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 entsteht durch Zusatz einer Lösung der Platinchloridwasserstoffsäure H_2PtCl_6 zu der Lösung eines Kalisalzes als gelber, kristallinischer Niederschlag.

Das kieselfluorwasserstoffsäure Kali K_2SiFl_6 ist im Augenblick des Entstehens gelatinös und durchscheinend; allmählich wird es kristallinisch.

Die flüchtigen Salze färben die Flamme violett.

Wenn man vom Rubidium und Caesium absieht, so ist das Kalium dasjenige aller Metalle, dessen Verbindungen die höchsten Bildungswärmen besitzen. Die untenstehende Tabelle gibt diese thermischen Konstanten für einige aus den Elementen entstehenden Verbindungen.

	fest	gelöst		fest	gelöst
KFl	118200	114500	KOH	104600	117100
KCl	105700	106800	K_2SO_4	344300	337000
KBr	99300	94100	KNO_3	119000	110700
KJ	87000	86300	K_2CO_3	278800	285000

Man wägt das Kalium als Chlorid, Sulfat oder Chloroplatinat. 100 Teile KCl entsprechen 52,46 Teilen K, 100 Teile K_2SO_4 44,89 Teilen K, 100 Teile K_2PtCl_6 16,11 Teilen K.

Rubidium Rb.

Atomgewicht 84,75.

477. Das Rubidium ist ein nur in sehr kleinen Mengen vorkommendes Element, das aber das Kalium häufig begleitet. Man findet es im Karnallit und Lepidolith. Manche Pflanzen wie die Rüben binden die im Ackerboden enthaltenen Rubidiumverbindungen; man findet dann das Rubidium in der Asche wieder (0,2% in der Asche der Rüben). Rubidium stellt man dar, indem man das Hydroxyd mit Magnesium reduziert. Es ist ein weiches Metall, dichter als Wasser $D = 1,52$. Bei 38° schmilzt es. Es ähnelt außerordentlich dem Kalium; seine chemische Wirksamkeit ist noch größer. Der Alaun und das Chloroplatinat des