

Laboratoriumsgebrauch besser als die großen Apparate die geradsichtigen Spektroskope, bei denen durch eine geeignete Zusammenstellung von Flint- und Kronglasprismen der ganze Apparat in einer kurzen Röhre vereinigt ist.

## Die Alkalimetalle.

Die Gruppe der Alkalimetalle umfaßt die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Sie sind sämtlich einwertig und zeigen eine sehr große Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ihre Hydroxyde sind starke Basen. Ihre Neigung, in den Ionenzustand überzugehen, ist so groß, daß sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Hydroxyden zersetzen. In der Natur finden sie sich daher nicht in metallischem Zustande. Sie besitzen im Vergleich mit den meisten andern Metallen einen niedrigen Schmelzpunkt und ein geringes spezifisches Gewicht. Mit wenigen Ausnahmen sind die Salze der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich. Die charakteristischen Eigenschaften der Gruppe sind bei dem Element mit dem höchsten Atomgewicht, dem Caesium, am stärksten ausgeprägt, am schwächsten beim Lithium, das das niedrigste Atomgewicht besitzt und schon einige Eigenschaften aufweist, welche an die der nächsten Gruppe, der Metalle der alkalischen Erden, erinnern. Am verbreitetsten von allen Alkalimetallen sind das Natrium und Kalium, die zuerst besprochen werden sollen. Die Ammoniumsalze besitzen in ihren Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle, besonders mit denen des Kaliums, ihre Beschreibung soll sich daher an diese anschließen. Die Salze der Alkalimetalle sind sämtlich farblos, sofern die Säuren ungefärbt sind.

## Natrium, Na.

Atomgewicht 23,0.

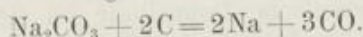
Das Natrium bildet einen Bestandteil sehr vieler häufig vorkommender Mineralien, es gehört daher zu den am häufigsten vorkommenden Elementen. Seine wichtigsten natürlich vorkommenden Verbindungen sind der Natronfeldspat oder Albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , Steinsalz,  $\text{NaCl}$ , Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Natronsalpeter,  $\text{NaNO}_3$ , Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , und Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Durch die Verwitterung natriumhaltiger Silikate gelangt das Natrium in löslichen Verbindungen in die Ackererde und dadurch in die Pflanzen. Die Landpflanzen entziehen dem Boden allerdings in erster Linie Kaliumsalze, und es steht noch nicht fest, ob Natriumverbindungen zu ihrer Ernährung erforderlich sind. Während die Kalisalze vom Humusboden festgehalten werden, werden die Natriumsalze aus dem Boden ausgewaschen und dem Meere zugeführt, dessen großer Salzgehalt zur Folge hat, daß die Strand- und Meerpflanzen reich an Natriumverbindungen sind. Auch der tierische Organismus bedarf der Natriumsalze in der Nahrung, die tierischen Flüssigkeiten



besitzen einen bestimmten Gehalt an Kochsalz. Auch in der Luft ist das Natrium in Gestalt seines Chlorids in Spuren allgemein verbreitet, da es bei der Verdunstung der schäumenden Meereswogen vom Winde fortgetragen wird.

**Metallisches Natrium.** Früher hielt man die Oxyde der Alkalimetalle für die Grundstoffe selbst, bis es 1807 DAVY gelang, Natrium und Kalium durch Elektrolyse ihrer Hydroxyde in elementarem Zustande darzustellen. Vorzugsweise auf diesem Wege wird es auch heute in der Technik gewonnen. Man leitet den elektrischen Strom durch geschmolzenes Ätznatron, wobei sich das Metall in geschmolzenem Zustande an der Kathode abscheidet und abgeschöpft wird. Das Hydroxyl wandert nach der Anode, wo es in Wasser und Sauerstoff zerfällt:  $4\text{NaOH} = 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Auch durch elektrolytische Zerlegung geschmolzenen Natriumchlorids wird es gewonnen. Ehe diese Methoden technisch ausgearbeitet wurden, gewann man das Natrium auf chemischem Wege durch Reduktion des Natriumkarbonats durch Kohle:



Das Gemisch beider Substanzen wird in einer Retorte erhitzt und das überdestillierende Natrium unter Petroleum aufgefangen.

Natrium ist weich, so daß es sich mit dem Messer schneiden und durch eine enge Öffnung zu dünnen Drähten pressen läßt. Auf der frischen Schnittfläche besitzt es silberweißen Glanz, der aber an feuchter Luft sofort verschwindet. Soll es seine blanke Oberfläche bewahren, so muß man es im Wasserstoffstrome destillieren und das vorgelegte Rohr sofort zuschmelzen. Der Schmelzpunkt des Natriums liegt bei  $97^\circ$ , bei etwa  $900^\circ$  verdampft es. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,98. Das Molekulargewicht des Natriums ist durch die Erniedrigung des Gefrierpunkts ermittelt worden, die das Quecksilber erleidet, wenn Natrium darin gelöst wird. Es ist gleich dem Atomgewicht, die Molekel des Natriums ist also einatomig. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit gehört das Natrium zu den reaktionsfähigsten Elementen, in ganz trockenem Zustande hingegen wird es selbst von Sauerstoff nicht angegriffen. Wird es an der Luft entzündet, so verbrennt es mit heller gelber Flamme. Wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wird es unter Petroleum aufbewahrt. Mit Wasser zersetzt es sich unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ . Die Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, während das Natrium als geschmolzene Kugel auf dem Wasser hin und her fährt. Wird das Natrium in dieser Bewegung gehemmt, bringt man es z. B. auf nasses Filtrierpapier, so tritt Entzündung des Wasserstoffs ein. Die Zersetzung des Wassers durch Natrium beruht darauf, daß das Metall infolge seiner großen Neigung in den Ionenzustand überzugehen, den äußerst geringen Mengen der Wasserstoffjonen, die im reinen Wasser enthalten sind, ihre elektrische Ladung entzieht. Die Wasserstoffjonen ergänzen sich stets wieder, da zur Herstellung des gestörten Gleichgewichts neue Wassermolekeln in Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen dissoziieren (S. 199). Der Vorgang läßt sich demnach auf die Reaktion zurückführen:  $2\text{Na} + 2\text{H}^+ = 2\text{Na}^+ + \text{H}_2$ . Diese starke Ionisierungstendenz erklärt die große Reaktionsfähigkeit des Elements. Demgemäß sind auch sämtliche Verbindungen des Natriums in



wässriger Lösung sehr weitgehend dissoziiert. Auch mit Chlor verbindet es sich mit großer Heftigkeit und vermag andern Metallchloriden das Chlor zu entziehen. Hiervon machte man früher zur Gewinnung einiger Metalle, wie Magnesium und Aluminium, Gebrauch, die heute auf andern Wegen aus ihren Verbindungen abgeschieden werden. Auf Alkohol wirkt das Natrium unter Wasserstoffentwicklung, die Reaktion verläuft aber viel weniger heftig als die Einwirkung auf Wasser. Man benutzt diese Reaktion, um naszierenden Wasserstoff auf eine Verbindung in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Überhaupt findet das Natrium in der organischen Chemie vielfach Verwendung, ferner dient es zur Darstellung von chemisch reiner Natronlauge und von Natriumperoxyd.

Sämtliche Verbindungen des Natriums mit farblosen Säuren sind ebenfalls ungefärbt, d. h. das Natriumjon ist farblos. Ein gemeinsames Kennzeichen aller Natriumverbindungen ist die intensive Gelbfärbung, die sie der Flamme erteilen. Im Spektroskop zeigt die Natriumflamme eine charakteristische Doppellinie im Gelb, die der FRAUNHOFER'schen D-Linie des Sonnenspektrums entspricht.

Eine leicht zersetzliche, aus weißen Kristallen bestehende Verbindung des Natriums mit Wasserstoff, NaH, entsteht beim Erhitzen des Natriums mit Wasserstoff in zugeschmolzenen Gefäßen.

#### Verbindungen des Natriums mit den Halogenen.

**Natriumchlorid, NaCl, Chlornatrium, Natrium chloratum, Steinsalz, Kochsalz.** Dieses Salz findet sich in der Natur in sehr großen Mengen vor. Das Wasser des Ozeans enthält etwa 3,6%, manche Seen, die früher mit dem Meer in Verbindung standen und durch allmähliche Verdunstung konzentriert worden sind, enthalten es in höherer Konzentration, das Tote Meer 22—23%, so daß das Salz am Ufer auskristallisiert. Durch völliges Eintrocknen früherer Meere sind die großen Salzlager, z. B. in Staffurt, in Wieliczka, in Berchtesgaden entstanden. Aus diesen Lagern wird das Steinsalz bergmännisch gewonnen. Es enthält noch sehr geringe Mengen anderer Salze, besonders Magnesiumsulfat und Calciumsulfat und wird zur Verwendung als Speisesalz durch Umkristallisieren gereinigt. Die hygroskopische Beschaffenheit des gewöhnlichen Kochsalzes beruht auf einem geringen Gehalt an Magnesiumchlorid. Manche Salzlager werden auch durch Auslaugen und durch Verdunsten der durch Pumpen zutage geförderten Lösung ausgebeutet. Durch Zufluß unterirdischen Wassers zu tiefliegenden Salzlagern entstehen die natürlichen Salzsolen, die als Solquellen zutage treten und sowohl zur Gewinnung von Kochsalz, als zu Heilzwecken dienen. Zur Gewinnung des Kochsalzes werden die Solen auf Gradierwerke befördert und rieseln über eine aus Reisig aufgebaute Wand herab. Hierbei findet starke Verdunstung statt und aus der konzentrierten Sole wird schließlich durch Eindampfen das Salz gewonnen. In südlichen Ländern läßt man das Meerwasser zur Salzgewinnung in eigens angelegten Salzgärten verdunsten, in kalten Gegenden läßt man es gefrieren, wobei sich zunächst reines Eis ausscheidet, die nicht gefrierende konzentrierte Mutterlauge wird auf Salz verarbeitet. Das Kochsalz schießt bei der Kristallisation meistens kleine Mengen von Mutterlauge ein, was beim Erhitzen des Salzes ein Knistern zur Folge hat.



In chemischer Reinheit gewinnt man das Natriumchlorid durch Neutralisation einer reinen Sodalösung durch Salzsäure und Eindampfen, oder indem man eine gesättigte Kochsalzlösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Gesetz des gleichjonigen Zusatzes wird dadurch die Löslichkeit des Natriumchlorids vermindert und es scheidet sich aus (S. 152). Das reine Salz kristallisiert in farblosen Würfeln, die sich bei langsamem Eindampfen der Lösung zu vierkantigen, trichterförmige Vertiefungen zeigenden Kristallformen zusammenlagern (Abb. 50). Seine Löslichkeit in Wasser nimmt im Gegensatz zu der der meisten Salze mit steigender Temperatur nur sehr wenig zu. Es lösen 100 g Wasser bei



Abb. 50.  
Kochsalzkristalle.

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100° <sup>1</sup>
35,6	35,7	35,8	36,0	36,3	36,7	37,0	37,5	38,0	38,5	39,1 g.

In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Bei  $-10^{\circ}$  kristallisiert aus der wässrigen Lösung ein Dihydrat  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei etwa  $800^{\circ}$  schmilzt das Natriumchlorid und beginnt auch schon merklich zu verdampfen. Sein spezifisches Gewicht beträgt 2,2. Eine eigentümliche blaue Modifikation findet sich zuweilen in Steinsalzlagerstätten, dieselbe Farbe nimmt das Salz unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen und beim Erhitzen im Natriumdampf an. Beim Erhitzen des blauen Salzes an der Luft verschwindet die blaue Farbe, deren Ursache nicht bekannt ist.

Ein Gehalt der Nahrung an Kochsalz ist für die Ernährung des Menschen unbedingt erforderlich, und zwar ist das Bedürfnis danach um so größer, je kalireicher die Nahrung ist, da das Kalium an Stelle des Natriums im Körper tritt und dieses verdrängt, so daß ein Mangel an Natrium eintritt. Das Kochsalzbedürfnis ist daher bei Pflanzenkost am größten. Kochsalz ist im Blut und überhaupt in allen Körperflüssigkeiten enthalten, der größte Teil der Asche von Blut und Gewebesafte besteht aus Natriumchlorid. Es dient dazu, den osmotischen Druck der verschiedenen Körperorgane auszugleichen, ist aber auch in anderer Hinsicht für die Körperzellen von Wichtigkeit. Die in unseren Speisen dem Körper zugeführten Kochsalzmengen sind indessen in der Regel weit größer als der Bedarf. In größeren Mengen eingeführt, übt es starke Reizung aus. Es tritt vom Magen und Darm bald in das Blut, dessen osmotischer Druck dadurch erhöht wird, infolgedessen diffundiert Wasser aus den Geweben nach dem Blut, die Gewebe werden wasserärmer und es entsteht Durstgefühl.

Unter einer physiologischen Kochsalzlösung versteht man eine solche, die dem Blute und den Körpersäften isotonisch ist, d. h. denselben osmotischen Druck ausübt wie diese (S. 75). Sie ist 0,9prozentig und wird bei hochgradigem Wasserverlust durch starke Diarrhöen oder bei starkem Blutverlust dem Körper in großen Mengen zugeführt. Sie darf nur in sterilisiertem Zustande angewandt werden.

Auch in der Technik wird das Natriumchlorid in großen Mengen gebraucht, es dient als Ausgangsmaterial bei der Darstellung der

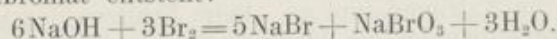
<sup>1</sup> Über das spezifische Gewicht wässriger Kochsalzlösungen s. Tabelle XI am Schlusse des Buchs.



meisten andern Natriumverbindungen, so der Soda und des Glaubersalzes, sowie zur Darstellung der Salzsäure. Für das zu Speisezwecken dienende Kochsalz wird in Deutschland eine Steuer von 12 M. für 100 kg erhoben, während das für andere Zwecke verwendete nur mit 0,20 M. belastet ist, vorausgesetzt, daß es durch Zusätze zum Genuß untauglich gemacht, daß es denaturiert wird. Das als Viehsalz bezeichnete rote Salz wird mit etwas Wermutpulver und Eisenoxyd versetzt.

Die Prüfung des reinen Natrium chloratum erstreckt sich auf einen Gehalt an Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen, Kupfer und Sulfaten.

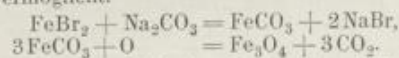
**Natriumbromid,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Natrium bromatum, Bromnatrium, bildet ein weißes kristallinisches Pulver. Das aus seiner Lösung unterhalb  $50^\circ$  auskristallisierende Salz enthält 2 Molekeln Kristallwasser, oberhalb  $50^\circ$  kristallisiert es wasserfrei. Das zu arzneilichem Gebrauch dienende Salz ist ein Gemisch des kristallwasserhaltigen und des wasserfreien, es löst sich in 1,2 T. Wasser und in etwa 9 T. officinellen Weingeist. Zu seiner Gewinnung im kleinen Maßstabe neutralisiert man Bromwasserstoffsäure mit Soda und dampft die Lösung ein, bis ein Kristallbrei entstanden ist, der durch Absaugen oder Ausschleudern in der Zentrifuge von Mutterlauge befreit und bei mäßiger Temperatur getrocknet wird. Oder man trägt Brom in heiße Natronlauge ein, wobei ein Gemisch von Natriumbromid und Natriumbromat entsteht:



Nach dem Eindampfen wird der Salzurückstand zur Reduktion des Bromats mit Holzkohlenpulver gemischt und geglüht:



Zur Darstellung im großen Maßstabe dient hauptsächlich das Eisenbromür, das von Staffurt aus in großen Mengen in den Handel kommt, da es eine für den Transport bequemere Form des Broms darstellt, als das freie Brom. Berechnete Mengen von Eisenbromür und Natriumkarbonat werden in siedender Lösung gemischt, wobei Eisenkarbonat ausfällt. Bei längerem Kochen geht das Eisenkarbonat durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs in körniges, wasserhaltiges Eisenoxyduloxyd über, das ein schnelles Abfiltrieren ermöglicht.



Will man nach dieser Vorschrift das Natriumbromid im kleinen Maßstabe darstellen, so bereitet man die Eisenbromürlösung, indem man 1 T. Eisenpulver mit 10 T. Wasser übergießt und soviel Brom zugibt, daß auf 1 Atom Eisen  $1\frac{1}{2}$  Atome Brom kommen. (Das Brom wird nicht gewogen, sondern gemessen, 1 ccm = 3 g.) Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und so viel Sodalösung zugegeben, daß schwach alkalische Reaktion eintritt. Man kocht noch einige Zeit, filtriert, neutralisiert mit Bromwasserstoffsäure und dampft Filtrat und Washwasser zur Kristallisation ein.

Prüfung. Das Salz darf beim Trocknen bei  $100^\circ$  höchstens 5% an Gewicht verlieren. Ein solcher Wassergehalt entspricht einem Gemisch von 81 T. NaBr. und 19 T.  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz sei frei von Kalium (Flammenfärbung), ferner prüft man auf einen Gehalt an Karbonat und Sulfat, an Calcium, Magnesium und Schwermetallen, besonders Eisen. Von Wichtigkeit ist die Abwesenheit von Natriumbromat,  $\text{NaBrO}_3$ , das von der Darstellung aus Natronlauge und Brom herrühren könnte. Man erkennt es an der Bromausscheidung, die beim Übergießen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure eintritt (S. 142).

Die Prüfung auf einen Gehalt an Natriumchlorid geschieht auf maßanalytischem Wege. 0,3 g bei  $100^\circ$  getrocknetes Salz werden gelöst und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung unter Zusatz von Kaliumchromat als Indikator titriert (s. unter Silber). Ganz reines Natriumbromid würde 29,1 ccm Silbernitratlösung verbrauchen, bei einem Gehalt an Chlorid wäre der Verbrauch größer, da das Chlor infolge seines niedrigeren Atomgewichts mehr Silber bindet, als dieselbe Gewichtsmenge Brom. Die Arzneibücher



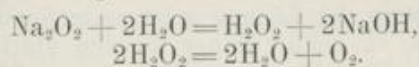
gestatten einen Gehalt an Natriumchlorid bis zu 0,8 %, was einem Höchstverbrauch von 29,3 ccm Silberlösung entspricht.

**Natriumjodid,  $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Natrium jodatum, Jodnatrium,** ist dem Natriumbromid sehr ähnlich. Die Umwandlungstemperatur zwischen dem kristallwasserhaltigen und dem wasserfreien Salz liegt bei 65°, oberhalb dieser Temperatur kristallisiert also die wasserfreie Verbindung aus. Auch hier soll das officinelle Salz mindestens 95 % wasserfreies Salz enthalten. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in 0,5 T. Wasser und in 3 T. Weingeist. Bei mangelhafter Aufbewahrung färbt sich das Salz durch Jodausscheidung gelb und ist dann zu medizinischen Zwecken nicht mehr zu verwenden.

Für die Darstellung und Prüfung des Salzes kommen ganz dieselben Verhältnisse in Betracht, wie für das Bromid. Es ist aber ferner auf einen Cyangehalt zu prüfen, da das zur Darstellung benutzte Jod Jodecyan enthalten kann (S. 102). Man erkennt das Cyan durch Überführung in Berlinerblau (S. 244). Ein Nitratgehalt wird daran erkannt, daß sich beim Erwärmen des Salzes mit Natronlauge, Zinkfeile und Eisenpulver, Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Einen Gehalt an Chlorid erkennt man an der Löslichkeit des Silberchlorids in Ammoniak. Man versetzt 0,2 g Natriumjodid mit 2 ccm Ammoniaklösung und 14 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung, schüttelt und filtriert. Das Filtrat darf sich beim Übersättigen mit Salpetersäure auch nach einiger Zeit nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben.

#### Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff, das Natriumoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$ , und Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Natriumoxyd entsteht in geringer Menge neben dem Peroxyd beim Verbrennen des Metalls in trockner Luft. Es stellt eine weiße, sehr hygroskopische Masse dar. Viel wichtiger ist das Natriumperoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , das das Hauptprodukt beim Verbrennen des Metalls darstellt. Es wird praktisch gewonnen, indem man metallisches Natrium in eisernen Röhren auf 300° erwärmt und einen Strom trockner, kohlenstofffreier Luft darüber leitet. Das Natriumperoxyd ist ein gelblich weißes Pulver, sehr reaktionsfähig und hat in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffperoxyd. Es ist, wie dieses, ein energisches Oxydationsmittel, mit feuchten organischen Stoffen reagiert es sehr heftig, häufig unter Feuererscheinung. In Wasser löst es sich unter lebhafter Erwärmung, Bildung von Wasserstoffperoxyd und Entwicklung von Sauerstoff:



An feuchter, kohlenstofffreier Luft bildet es das aus weißen Kristallen bestehende Hydrat  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Das Natriumperoxyd findet als Oxydationsmittel, zuweilen an Stelle des Wasserstoffperoxyds, Anwendung. Auch zur Verwendung für hygienische Zwecke, zur Reinigung von Luft und Wasser, ist es vorgeschlagen worden. Nach seinem Verhalten gegen Wasser ist es als das Salz des Wasserstoffperoxyds aufzufassen.

**Natriumhydroxyd,  $\text{NaOH}$ , und Natronlauge.** Natrium löst sich in Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit, die beim Eindampfen eine feste, weiße Masse, das Natriumhydroxyd,  $\text{NaOH}$ , hinterläßt. Die Lösung des Natriumhydroxyds wird Natronlauge genannt. Das älteste Verfahren zu



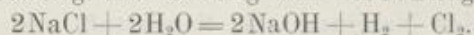
ihrer Darstellung beruht auf der Umsetzung zwischen Natriumkarbonat und gelöschtem Kalk:



Die Reaktion vollzieht sich nur zwischen den in Lösung befindlichen Substanzen, und da das Calciumhydroxyd schwer löslich ist, so wird sie um so schneller verlaufen, je verdünnter die Lösung ist. In sehr konzentrierten Lösungen kann sich die Reaktion in der umgekehrten Richtung vollziehen.

Man läßt 1 T. gebrannten Kalk mit wenig Wasser zerfallen, rührt mit 4 T. Wasser zu einem Brei an, trägt ihn in eine siedende Lösung von 4 T. kristallisierter Soda in 15 T. Wasser ein, die sich in einem eisernen Kessel befinden und kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang. Wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure keine Kohlensäureentwicklung mehr gibt, ist alles Natriumkarbonat umgesetzt, man läßt in dem gut bedeckten Kessel (Schutz vor Kohlensäure) absetzen und dekantiert von dem am Boden liegenden Calciumkarbonat ab.

Das feste Natriumhydroxyd wird aus der Lösung durch Eindampfen in eisernen Gefäßen gewonnen und kommt gewöhnlich in Stangen gegossen in den Handel. Heute stellt man es in der Technik in großen Mengen durch Elektrolyse einer Natriumchloridlösung dar, wobei das an die Kathode wandernde Natrium das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natronlauge zersetzt:



Da sich gleichzeitig an der Anode Chlor ausscheidet, so ist dafür zu sorgen, daß es nicht sofort auf die Natronlauge einwirken kann. Man schaltet daher in die Lösung zwischen die beiden Elektroden eine poröse Scheidewand, ein Diaphragma, ein. Chemisch reines Natriumhydroxyd für analytische Zwecke stellt man durch Auflösen metallischen Natriums in Wasser und Eindampfen in einer Silberschale dar (Natrium hydricum e Natrio).

Das Natriumhydroxyd oder Ätznatron, Natrium hydricum, bildet eine weiße, durchscheinende, hygroskopische Masse, die bei Rotglut schmilzt und bei noch höherer Temperatur verdampft, ohne sich zu zersetzen. An der Luft zerfließt es, zieht energisch Kohlendioxyd an und wird bei der Umwandlung in Natriumkarbonat wieder fest. In Wasser ist das Ätznatron sehr leicht löslich. Diese Lösung, die Natronlauge, reagiert sehr stark alkalisch, besitzt stark ätzende Eigenschaften und wirkt zerstörend auf organische Gewebe. Die menschliche Haut macht es bei kurzer Einwirkung schlüpfzig. Das Natriumhydroxyd ist in der Lösung sehr weitgehend in Na-Jonen und OH-Jonen gespalten, es gehört daher zu den stärksten Basen. Auf einige Metalle wirkt die Natronlauge lösend unter Wasserstoffentwicklung, z. B. auf Zink und Aluminium:  $2\text{NaOH} + \text{Zn} = (\text{NaO})_2\text{Zn} + \text{H}_2$ , auf andere Metalle, wie Eisen, Nickel und Silber, ist selbst das geschmolzene Ätznatron ohne Einwirkung. Glas und Porzellan werden bei längerer Einwirkung schon durch Natronlauge, sehr schnell durch schmelzendes Ätznatron angegriffen. Das Natriumhydroxyd und die Natronlauge finden ausgedehnte Anwendung in der Technik, z. B. in der Seifensiederei zum Verseifen der Fette, bei der Holzstofffabrikation zur Befreiung der Zellulose von fremden Bestandteilen, zur Trennung des Phenols, das ein lösliches Natriumsalz bildet, von den andern Produkten der trocknen Destillation des Holzes und der Kohle, und zu vielen andern Zwecken.



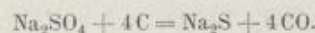
Der Liquor Natri caustici oder Natrium hydricum solutum der Arzneibücher ist eine reine Natronlauge. In Deutschland und Österreich enthält sie 15% Natriumhydroxyd, entsprechend einem spezifischen Gewicht von 1,170, in der Schweiz 30%, der Gehalt der officinellen Laugen in andern Ländern ist sehr verschieden.<sup>1</sup>

Prüfung. Die Natronlauge zieht an der Luft stets Kohlensäure an. Das deutsche Arzneibuch gestattet einen Maximalgehalt von 0,848% Natriumkarbonat, der auf folgende Weise bestimmt wird. 5 ccm Natronlauge werden mit 20 ccm Kalkwasser gekocht. Aus dem vorgeschriebenen Gehalt des officinellen Aqua Calcariae (s. dort) berechnet sich, daß hierdurch die 0,0424 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsprechende Menge Kohlensäure ausgefällt wird. Nach dem Filtrieren wird die Flüssigkeit in Salpetersäure gegossen, wobei keine Kohlendioxydblasen mehr aufsteigen dürfen. Auf Chloride und Sulfate prüft man in der mit 5 T. Wasser verdünnten und mit Salpetersäure angesäuerten, auf Nitrate in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lauge. Beim Aufbewahren in Tongefäßen oder beim Eindampfen in Porzellanschalen nimmt die Natronlauge Aluminium auf, das darin als Natriumaluminat,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , gelöst ist und nach dem Übersättigen der Lauge mit Salzsäure durch Ammoniak als weißes Aluminiumhydroxyd gefällt wird. Es soll hierbei auch nach längerem Stehen höchstens eine opalisierende Trübung eintreten, also ein geringer Aluminiumgehalt ist gestattet. Bei längerer Aufbewahrung nimmt die Lauge aus dem Glase Kieselsäure auf, die beim Eingießen der mit 2 T. Wasser verdünnten Lauge in überschüssige Salpetersäure als gallertartiger Niederschlag ausfällt. Der richtige Gehalt an Natriumhydroxyd ergibt sich außer aus dem spezifischen Gewicht aus der Titration mit Normal-Salzsäure.

#### Sulfide des Natriums.

Den Verbindungen  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  entsprechen die Schwefelverbindungen  $\text{Na}_2\text{S}$ , Natriumsulfid und  $\text{NaSH}$ , Natriumsulfhydrat. Außerdem sind noch einige schwefelreichere Sulfide bekannt.

Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S}$ , bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente und wird technisch durch Reduktion von Natriumsulfat beim Glühen mit Kohle dargestellt:

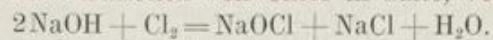


Das Sulfid löst sich in Wasser zu einer infolge hydrolytischer Spaltung stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit, so daß die Lösung als eine Mischung von Natriumsulfhydrat und Natronlauge angesehen werden kann:  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaSH} + \text{NaOH}$ . Eine Lösung des Natriumsulfhydrats erhält man ferner durch Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoff:  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{NaSH} + \text{H}_2\text{O}$ . Das rohe, durch Reduktion von Natriumsulfat gewonnene Natriummonosulfid dient in der Gerberei als Enthaarungsmittel.

Von Polysulfiden kennt man das Natriumdisulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , das Trisulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ , Tetrasulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , und Pentasulfid,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . Es sind gelb bis rotbraun gefärbte Substanzen, die dadurch entstehen, daß man die berechnete Menge Schwefel in der Lösung des Monosulfids auflöst, worauf sie sich beim Eindunsten abscheiden. Diese Verbindungen sind als Salze der Wasserstoffpolysulfide anzusehen (S. 126).

#### Verbindungen des Natriums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

**Natriumhypochlorit,  $\text{NaOCl}$ ,** unterchlorigsaures Natrium. Die Lösung dieses Salzes in Wasser, die unter dem Namen Eau de Labarraque oder Liquor Natrii hypochlorosi wegen ihrer stark bleichenden Wirkung in der Bleicherei und Wäscherei Verwendung findet, entsteht beim Einleiten von Chlor in kalte, verdünnte Natronlauge:

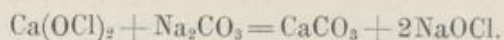


In großen Mengen werden Lösungen von Natriumhypochlorit heute durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen gewonnen. Hierbei bildet sich an der Kathode Natronlauge, an der Anode Chlor, die unter Bildung von Natriumhypochlorit aufeinander einwirken. Die übliche

<sup>1</sup> Über das spezifische Gewicht der Natronlauge vgl. Tabelle XII am Schlusse des Buchs.



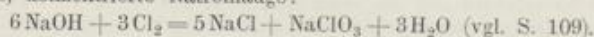
Darstellung im kleinen Maßstabe besteht in der Umsetzung zwischen dem im Chlorkalk enthaltenen Calciumhypochlorit und Natriumkarbonat:



4 T. Chlorkalk werden mit 20 T. Wasser angerührt und mit einer Lösung von 5 T. kristallisierter Soda in 100 T. Wasser versetzt. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit abgehoben. Die Lösung besitzt einen schwachen Chlorgeruch. Ihre Wirkung beruht auf dem Gehalt an NaOCl, der jodometrisch bestimmt wird (vgl. Chlorkalk).

Beim Kochen der Lösung zerfällt das Natriumhypochlorit in Natriumchlorid und Natriumchlorat:  $3\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$ , es gibt also ein Teil des Salzes seinen Sauerstoff zur Oxydation des andern ab. Das Hypochlorit stellt demnach eine unbeständige mittlere Oxydationsstufe dar, die leicht in eine höhere und niedrigere Oxydationsstufe zerfällt. Die chemischen Eigenschaften des Natriumhypochlorits sind bei der unterchlorigen Säure besprochen worden (S. 108).

**Natriumchlorat, NaClO<sub>3</sub>**, chlorsaures Natrium, bildet sich beim Einleiten von Chlor in heiße, konzentrierte Natronlauge:



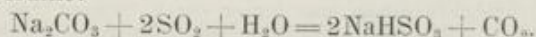
Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, 100 T. Wasser von 15° lösen 91 g. In der Medizin findet nur das Kaliumchlorat Verwendung.

**Natriumperchlorat, NaClO<sub>4</sub>**, überchlorsaures Natrium, entsteht beim Erhitzen von Natriumchlorat:  $4\text{NaClO}_3 = 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ . Es ist sehr leicht löslich und zerfließt an der Luft.

**Natriumhypobromit, NaOBr**, s. S. 112. **Natriumbromat, NaBrO<sub>3</sub>**, bildet leicht lösliche Kristalle (S. 112).

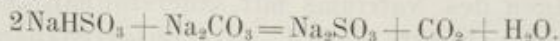
**Natriumjodat, NaJO<sub>3</sub>**, jodsaures Natrium, findet sich in der Natur im Chilesalpeter, reichert sich bei dessen Reinigung in den Mutterlaugen an und wird auf Jod verarbeitet (S. 99).

**Natriumsulfit, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O**, schwefligsaures Natrium und **Natriumbisulfit, NaHSO<sub>3</sub>**. Leitet man in eine Lösung von Natriumkarbonat Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein, so entsteht eine Lösung von Natriumbisulfit:



Das Salz kann aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden. Die konzentrierte Lösung des Natriumbisulfits findet in der Technik Verwendung zum Bleichen von Wolle und Seide, ferner als Konservierungsmittel (Präservesalz) und zur Darstellung des Schwefeldioxyds (S. 128).

Das neutrale Natriumsulfit, Natrium sulfurosum, erhält man durch Vermischen der Bisulfitlösung mit der äquivalenten Menge Natriumkarbonat:



Das in Wasser leicht lösliche Salz kristallisiert mit 7 Molekeln Kristallwasser. Seine Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung alkalisch. Das Salz oxydiert sich an der Luft allmählich zu Natriumsulfat. Es dient als Zusatz zu den photographischen Entwicklern. Über den Nachweis der Sulfiten in Nahrungsmitteln s. S. 130.

**Natriumsulfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O**, Natrium sulfuricum, Glaubersalz. Das Natriumsulfat findet sich in der Natur in wasserfreiem Zustande in ozeanischen Salzablagerungen, ferner in großen Mengen zusammen mit andern Salzen, z. B. als Doppelsalz mit Magnesiumsulfat als Astrakanit, gelöst kommt es in zahlreichen Mineralquellen vor. Seine technische Darstellung beruht auf der Umsetzung zwischen Kochsalz und Schwefelsäure:  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ , ferner



wird es als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Salpetersäure aus Chilesalpeter und Schwefelsäure und in Staßfurt durch Umsetzung magnesiumsulfathaltiger Mutterlauge mit Kochsalz bei niedriger Temperatur gewonnen:  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ .

Das käufliche Natriumsulfat, das unter dem Namen Glaubersalz medizinische Anwendung findet, enthält 10 Molekeln Kristallwasser. Es bildet große farblose Kristalle, die an der Luft verwittern, da die Dampfspannung seines Kristallwassers im allgemeinen die der in der Luft vorhandenen Feuchtigkeit übersteigt. Bei  $32^\circ$  verliert das Salz sein gesamtes Kristallwasser, in dem es sich zunächst auflöst, so daß ein scheinbares Schmelzen stattfindet, bei weiterem Erwärmen bleibt es wasserfrei zurück. Die Löslichkeit des Glaubersalzes nimmt mit steigender Temperatur schnell zu, aber nur bis  $32^\circ$ , dann nimmt sie langsam ab. Es lösen 100 g Wasser von

$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$32^\circ$	
12	23	58	184	323 g	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Wird die bei  $32^\circ$  gesättigte Lösung noch höher erwärmt, so erfolgt Ausscheidung, aber nicht des kristallwasserhaltigen, sondern des wasserfreien Salzes. Die Erscheinung hängt damit zusammen, daß die beiden Salze ganz verschiedene Löslichkeit besitzen, die des wasserhaltigen Salzes nimmt mit steigender Temperatur zu, die des wasserfreien nimmt ab. Oberhalb  $32^\circ$  ist nun die für das wasserhaltige Salz gesättigte Lösung für das wasserfreie übersättigt, das sich mithin ausscheidet, unterhalb  $32^\circ$  kann sich hingegen nur das kristallwasserhaltige Salz ausscheiden, da es bei dieser Temperatur das schwerer lösliche ist.  $32^\circ$  ist die Umwandlungstemperatur, bei der das eine Salz in das andere übergeht, jedoch bezieht sich das nur auf das feste Salz, die Lösung selbst zeigt bei dieser Temperatur keinerlei Veränderung ihrer Eigenschaften, es muß sich aber aus der Lösung stets die Verbindung ausscheiden, die unter den herrschenden Bedingungen die am schwersten lösliche ist. Das kristallisierte Salz löst sich unter Wärmeabsorption, also unter Abkühlung, in Wasser, Wärmezufuhr befördert daher seine Lösung, das wasserfreie löst sich unter Wärmeabgabe, Wärmezufuhr wird also seine Löslichkeit vermindern. Diese Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit ist allgemein. Das Natriumsulfat neigt sehr zur Bildung übersättigter Lösungen. Läßt man eine bei  $32^\circ$  gesättigte Lösung langsam erkalten, so findet noch keine Kristallausscheidung statt, sie tritt aber sofort ein, wenn eine Spur des kristallisierten Salzes in die Lösung gebracht wird, wobei die Temperatur steigt. Die Erscheinung ist ganz analog der des plötzlichen Erkaltens des überkalteten Wassers, es handelt sich, wie dort, um die Auslösung eines metastabilen Zustandes (S. 120). Es existiert außerdem noch ein Salz der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , das sich aus einer gesättigten Lösung beim Abkühlen auf  $+5^\circ$  ausscheidet.

Das Natriumsulfat wurde zuerst (1658) von GLAUBER dargestellt und als Heilmittel angewandt (Sal mirabile Glauberi). Es ist ein kräftiges Abführmittel, das auch den Hauptbestandteil mancher zu Heilzwecken dienender Brunnen, z. B. des Karlsbader und Friedrichshaller, darstellt. Seine Wirkung beruht darauf, daß es zu den schwer diffusiblen Salzen gehört, das sind solche, deren Lösung nicht oder nur schwierig durch tierische Membran hindurchgeht. Sie werden



daher nicht, wie viele andere Salze, im Darne rasch resorbiert, sondern halten ihr Lösungswasser fest und verhindern dadurch die Eindickung des Darminhalts. Außerdem reizen sie auch die Darmschleimhaut und regen dadurch die Tätigkeit des Darms an.

Das Natriumsulfat spielt auch in der Technik eine wichtige Rolle, es bildet ein Zwischenprodukt beim LEBLANC'schen Sodaprozeß, und große Mengen werden zur Glasfabrikation verwendet.

Das rohe Natriumsulfat des Handels enthält in der Regel Magnesiumchlorid und Kochsalz. Um daraus das zum medizinischen Gebrauch geeignete Salz darzustellen, bereitet man eine bei 32° gesättigte Lösung, filtriert und läßt unter Umrühren erkalten, wobei ein klein kristallisiertes Salz erhalten wird.

Prüfung. Nach der Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  enthält das Salz 56% Wasser, es muß also beim Glühen einen Rückstand von 44% hinterlassen. Die Lösung des Natriumsulfats soll neutral reagieren. (Abwesenheit von Bisulfat.) Wie alle unter Mitwirkung von Schwefelsäure dargestellten Präparate ist es auf Arsen zu prüfen. Hierzu wird das entwässerte Salz benutzt, damit die BETTENDORFF'sche Zinnchlorürlösung keine Verdünnung erfährt. Die weitere Untersuchung erstreckt sich auf einen Gehalt an fremden Metallen, namentlich Blei (aus der Schwefelsäure), Eisen und Magnesium und auf Chloride.

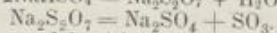
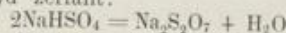
**Natrium sulfuricum siccum.** Zur Darstellung des entwässerten Natriumsulfats wird das kristallisierte Salz grob zerrieben und bei höchstens 25° der Verwitterung ausgesetzt, dann bei 40–50° getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichts verloren hat, und durch ein Sieb geschlagen. Höhere Temperatur beim Beginn der Verwitterung würde ein „Schmelzen“ (s. oben) zur Folge haben. Das Präparat enthält noch 11–12% Wasser und entspricht etwa der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . An der Luft nimmt es wieder Feuchtigkeit auf und ist daher in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Zu Pulvermischungen soll stets das getrocknete Präparat verwandt werden.

**Karlsbader Salz.** Der Karlsbader Brunnen, der mit einer Temperatur von ca. 70° dem Erdboden entströmt, enthält der Hauptsache nach Natriumsulfat, Natriumbikarbonat, Kochsalz, Kaliumsulfat und Kohlensäure. Das in den Handel kommende natürliche Karlsbader Salz enthält sämtliche wasserlösliche Bestandteile des Sprudelwassers. Der Sprudel wird zum Sieden erhitzt und der ausfallende Niederschlag, der aus Kieselsäure, Eisen-, Magnesium- und Calciumkarbonat besteht, durch Filtration getrennt. Das Filtrat wird eingedampft und das zurückbleibende noch feuchte Salz mit der dem Brunnen entströmenden Kohlensäure gesättigt, wodurch das Natriumkarbonat, das ursprünglich als Bikarbonat vorhanden war, wieder in solches übergeführt wird. Die Zusammensetzung des Karlsbader Salzes ist die folgende:

	Prozent.		Prozent.
$\text{LiCO}_2$	0,39	$\text{NaF}$	0,09
$\text{NaHCO}_2$	35,95	$\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$	0,07
$\text{K}_2\text{SO}_4$	3,25	$\text{SiO}_2$	0,03
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	42,03	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,01.
$\text{NaCl}$	18,16.		

Als künstliches Karlsbader Salz, Sal Carolinum factitium, dient eine Mischung aus 44 T. entwässertem Natriumsulfat, 36 T. Natriumbikarbonat, 18 T. Natriumchlorid und 2 T. Kaliumsulfat. Die Zusammensetzung dieser Mischung ist der des natürlichen Salzes sehr ähnlich. Die Konzentration des Karlsbader Brunnens wird erreicht, wenn 6 g Salz in einem Liter Wasser gelöst werden. Hingegen besitzt das künstliche kristallisierte Karlsbader Salz eine wechselnde Zusammensetzung je nach der Konzentration, bis zu der die Lösung eingedampft wurde, und besteht häufig fast nur aus Natriumsulfat.

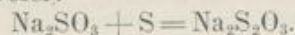
**Natriumbisulfat,  $\text{NaHSO}_4$ ,** saures oder primäres Natriumsulfat oder Natriumhydrosulfat, entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Salpetersäure aus Chilesalpeter und durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsulfat. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagiert stark sauer, was beweist, daß das Salz nicht nur in die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{HSO}_4^-$  dissoziiert, sondern daß das  $\text{HSO}_4^-$ -Ion eine weitere Dissoziation in  $\text{H}^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  erleidet (S. 136). Beim Erhitzen gibt das Bisulfat Wasser ab und geht in Natriumpyrosulfat über, das beim Glühen in Natriumsulfat und Schwefeltrioxyd zerfällt:



Beim Auflösen in Wasser wandelt sich das Pyrosulfat wieder in Bisulfat um.



**Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Natrium thiosulfuricum,** früher auch unterschwefligsaures Natrium oder Natrium hyposulfurosum genannt. Das Salz entsteht beim Kochen einer Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel:



Ferner wird es dargestellt, indem man Natriumsulfat durch Erhitzen mit Kohle zu Natriumsulfid reduziert und in dessen Lösung Schwefeldioxyd einleitet:  $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$ . Technisch gewinnt man es aus dem Schwefelcalcium der Sodarückstände (s. dort), das durch allmähliche Oxydation durch den Luftsauerstoff in Calciumthiosulfat übergeht und mit Natriumsulfat umgesetzt wird. Das Salz löst sich sehr leicht unter starker Abkühlung in Wasser und scheidet sich aus der Lösung in großen, glasklaren Kristallen ab. Bei  $50^\circ$  gibt es sein Kristallwasser ab und löst sich darin.

Die Reaktionen des Natriumthiosulfats sind schon bei der Thiochwefelsäure besprochen worden (S. 139). Es findet vielfach praktische Anwendung, so zum Fixieren der Bilder in der Photographie (Fixiersalz), ferner in der Bleicherei als Antichlor, um die Reste freien Chlors, die beim Bleichen in den Geweben zurückbleiben, unschädlich zu machen, und in der Maßanalyse zur Bestimmung freien Jods (s. Jodometrie). Die wässrige Lösung des Natriumthiosulfats reagiert sehr schwach alkalisch, sie ist in gut verschlossenen Gefäßen lange haltbar, aber ihre Empfindlichkeit gegen Wasserstoffjonen ist so groß, daß sie schon durch die Kohlensäure der Luft allmählich unter Schwefelabscheidung zersetzt wird.

**Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , Natrium nitricum, Natronsalpeter,** findet sich in großen Lagern an der Westküste von Südamerika und kommt von dort unter dem Namen Chilesalpeter in den Handel. Es wird in großen Mengen als Düngemittel gebraucht (S. 158) und dient zur Gewinnung der Salpetersäure. Da es hygroskopisch ist, so kann es zur Bereitung des Schießpulvers keine Verwendung finden und wird daher für diesen Zweck in Kaliumnitrat übergeführt. Das Natriumnitrat kristallisiert in würfelförmigen Rhomboedern, löst sich sehr leicht in Wasser und neigt sehr zur Bildung übersättigter Lösungen. 100 T. Wasser von  $0^\circ$  lösen 80 T. Natriumnitrat, bei  $100^\circ$  die doppelte Menge. Bei  $316^\circ$  schmilzt das Salz und zerfällt bei höherer Temperatur in Natriumnitrit und Sauerstoff. Die großen Lager von Natronsalpeter in den regenfreien Gegenden des nördlichen Chile sind vermutlich durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe tierischen Ursprungs unter der Mitwirkung von Bakterien entstanden. Ihr Gehalt an Jodverbindungen und an Natriumchlorid läßt auf eine Entstehung aus dem Meerwasser schließen, am wahrscheinlichsten ist es daher, daß gewaltige Mengen von Meeresbewohnern den Stickstoff für die Salpeterlager geliefert haben. Der rohe Chilesalpeter, Caliche, ist durch Ton und Sand verunreinigt, von denen er durch Kristallisation getrennt wird.

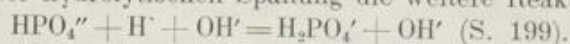
**Prüfung.** Das Salz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion, alkalische Reaktion könnte von einem Nitritgehalt herrühren. Die weitere Prüfung erstreckt sich auf einen Gehalt an Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, Chloriden, Sulfaten und Jod. Dieses ist im rohen Chilesalpeter als Natriumjodat,  $\text{NaJO}_3$ , enthalten. Man erkennt es durch Zusatz von Jodzinkstärkelösung zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Nitrats, wobei Jodausscheidung eintreten würde (S. 113). Auf Natriumjodid prüft man mit Chlorwasser.



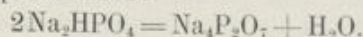
**Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$ ,** salpetrigsaures Natron, entsteht bei starkem Erhitzen des Nitrats:  $\text{NaNO}_3 = \text{NaNO}_2 + \text{O}$ . Bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht sich die Reaktion bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, man stellt es daher technisch durch Erhitzen von Natriumnitrat mit Blei dar:  $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} = \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$ . Das Natriumnitrit löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung reagiert alkalisch. Mit einer Säure übergossen entwickelt es rote Dämpfe von Stickstoffoxyden. Das Salz wird in der Farbstoffindustrie in großen Mengen gebraucht, um salpetrige Säure in Reaktion treten zu lassen.

**Natriumphosphate.** Von der Orthophosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , leiten sich drei Natriumsalze ab:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , sekundäres Natriumphosphat, und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , primäres Natriumphosphat. Von ihnen ist das sekundäre Salz das beständigste, es ist das gewöhnliche Natriumphosphat des Handels, das auch zum medizinischen Gebrauch und als Reagens im Laboratorium dient.

Das sekundäre Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Natrium phosphoricum, entsteht beim Neutralisieren einer Natriumkarbonatlösung mit Phosphorsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation. Obwohl es nach seiner Formel ein saures Salz ist, reagiert seine Lösung schwach alkalisch, was dadurch zu erklären ist, daß es zunächst in die Ionen  $2\text{Na}'$  und  $\text{HPO}_4''$  dissoziiert, daß aber nach den Regeln der hydrolytischen Spaltung die weitere Reaktion eintritt:

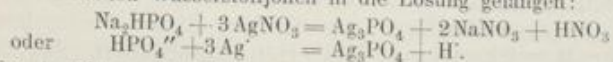


Das sekundäre Natriumphosphat bildet große, leicht verwitternde, monokline Kristalle. Bei  $40^\circ$  gibt es sein Kristallwasser ab und löst sich darin auf, bei  $100^\circ$  wird es völlig entwässert. Es ist in 6–7 T. kaltem und sehr leicht in siedendem Wasser löslich. Läßt man die Lösung oberhalb  $35^\circ$  kristallisieren, so scheidet sich ein Salz mit 7 Molekeln Kristallwasser aus. Bei stärkerem Erhitzen geht es in Natriumpyrophosphat über:



Das Natriumphosphat wird als gelinde wirkendes Abführmittel angewandt.

**Prüfung.** Man prüft auf einen Gehalt an Kalium, Soda, Sulfate, Chloride, Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und Arsen (durch Schütteln von 1 g des entwässerten Salzes mit 3 ccm BETTENDORFFER Zinnchlorürlösung, vgl. Natrium sulfuricum). Silbernitrat ruft in der Lösung des Natriumphosphats einen gelben Niederschlag von Silberphosphat hervor, der sich auch beim Erwärmen der Mischung nicht bräunen darf, Bräunung (infolge Reduktion) würde auf einen Gehalt an phosphoriger Säure hinweisen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit reagiert sauer, da bei der Reaktion Wasserstoffionen in die Lösung gelangen:



Das tertiäre oder Trinatriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , entsteht aus dem sekundären Salz durch Absättigung mit der berechneten Menge Natronlauge:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Seine Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung stark alkalisch.

Das primäre oder Mononatriumphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , bildet sich aus der Dinatriumverbindung durch Behandlung mit Phosphorsäure. Seine Lösung reagiert sauer, es dissoziiert also zum Teil unter Bildung von Wasserstoffionen:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}' + \text{H}' + \text{HPO}_4''$ . Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Natriummetaphosphat:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Natriummetaphosphat entsteht auch beim Erhitzen des in der Analyse benutzten Natriumammoniumphosphats,  $\text{NaNH}_2\text{HPO}_4$  (s. dort). Es besitzt die Fähigkeit, manche Metallsalze unter charakteristischer Färbung aufzulösen und wird daher als „Phosphorsalzperle“ in der Analyse angewandt.

Das Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Natrium pyrophosphoricum, gewinnt man, indem man vorher entwässertes Dinatriumphosphat in einem Tiegel so lange erhitzt, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat eine reine weiße



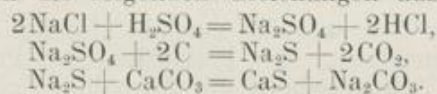
Fällung gibt (S. 197), und es aus Wasser umkristallisiert. Es löst sich mit alkalischer Reaktion in 7 T. Wasser. Mit Eisenpyrophosphat bildet es eine lösliche Doppelverbindung, es eignet sich daher zur Entfernung von Eisen- und Tintenflecken.

**Natriumarseniat**, Natrium arsenicum,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , aus Natriumkarbonat und Arsensäure gewonnen, bildet farblose Kristalle, die sich in 4,9 T. kaltem und sehr leicht in siedendem Wasser lösen. Die Kristallisation muß bei ca.  $20^\circ$  erfolgen, bei tieferer Temperatur kristallisiert ein leicht verwitterndes Salz mit 12 Molekelen Wasser aus. Das Natrium arsenicum ist in manchen Ländern an Stelle von Acidum arsenicosum in medizinischem Gebrauch. Es enthält 36,85 % Arsensäureanhydrid ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ).

**Dinatriumpyroantimoniat**,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , saures, pyroantimonsaures Natrium, ist nahezu das einzige schwer lösliche Salz des Natriums und dient daher zum Nachweis von Natriumjonen (s. unter Analytisches).

**Natriumkarbonat**,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , **Soda**, Natrium carbonicum. Die Soda kommt in der Natur in Mineralwässern, ferner vielfach in Seen vor, aus denen sie sich auch in fester Form ablagert. Diese natürlich auftretende Soda findet sich namentlich in Ägypten, am Kaspischen Meer und in Südamerika. Auch in der Asche von Seepflanzen ist sie enthalten, wird daraus aber heute nicht mehr gewonnen. Die Menge der natürlich vorkommenden Soda ist indessen viel zu gering, um den Bedarf der Technik zu decken, da sie in den meisten Zweigen der chemischen Großindustrie massenhaft verbraucht wird. Allein die Glas- und Seifenindustrie erfordern ungeheure Mengen, und man sah sich daher frühzeitig nach einem Wege um, sie künstlich darzustellen. Es kommen für die Gewinnung des Natriumkarbonats in großem Maßstabe drei Verfahren in Betracht, die alle drei vom Kochsalz ausgehen, das in den natürlichen Salzlagern und im Weltmeer in unerschöpflichen Mengen zur Verfügung steht: der **LEBLANC'SCHE** Sodaprozeß, das Ammoniaksoverfahren und in neuerer Zeit die Sodagewinnung auf elektrolytischem Wege.

Das nach seinem Erfinder **LEBLANC** benannte Verfahren, das am Ende des 18. Jahrhunderts in Frankreich zuerst zur Anwendung kam, beruht auf folgenden Umsetzungen. Natriumchlorid wird durch Schwefelsäure in Natriumsulfat umgewandelt, das durch Kohle zu Natriumsulfid reduziert wird. Das Sulfid wird mit Calciumkarbonat zu Natriumkarbonat und Calciumsulfid umgesetzt. Die Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

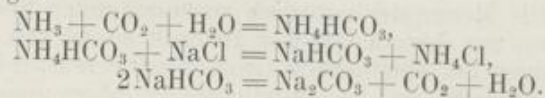


Der erste Prozeß vollzieht sich in sogenannten Sulfatöfen. Das Kochsalz wird in gußeisernen, übermauerten Schalen der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt und das dabei gebildete Natriumsulfat wird mit Kohle und Calciumkarbonat in rotierenden Zylindern erhitzt. Hierbei vollziehen sich die durch die zweite und dritte Gleichung ausgedrückten Prozesse in einer Operation. Das so entstandene Natriumkarbonat, die Rohsoda, bildet eine geschmolzene Masse, die noch beträchtliche Beimengungen enthält, besonders Kalk, Eisenoxyd, Natriumsulfat, -chlorid und -sulfid, ferner infolge der Umsetzung des Natriumkarbonats mit dem Ätzkalk Natriumhydroxyd, sowie auch Cyanide, deren Stickstoff aus der Kohle stammt. Zur Reinigung wird die Rohsoda mit Wasser ausgelaugt und das Salz durch Umkristallisieren gereinigt. Der **LEBLANC'SCHE** Sodaprozeß steht wegen der großen Mengen Schwefelsäure, die er verbraucht, in enger Verbindung mit

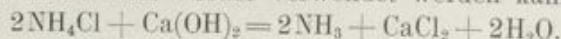


der Schwefelsäurefabrikation. Der in der Schwefelsäure in den Prozeß eingeführte Schwefel erscheint im Rückstande im Calciumsulfid, aus dem er nach verschiedenen Verfahren wiedergewonnen und wieder zur Schwefelsäurefabrikation benutzt wird. Auch die als Nebenprodukt auftretende Salzsäure erfordert eine weitere technische Verwendung, das LEBLANC'sche Verfahren war daher lange Zeit von großem Einfluß auf die verschiedensten Zweige der chemischen Großindustrie, heute aber wird in Deutschland kaum noch Soda auf diesem Wege dargestellt.

Seit einigen Jahrzehnten ist das LEBLANC'sche Verfahren durch den von SOLVAY ausgearbeiteten Ammoniaksodaprozeß mehr und mehr verdrängt worden, der darauf beruht, daß man Ammoniak und Kohlendioxyd in eine gesättigte Kochsalzlösung leitet. Hierbei bildet sich Ammoniumbikarbonat, das sich mit Natriumchlorid zu Ammoniumchlorid und dem schwer löslichen Natriumbikarbonat umsetzt, das sich aus der Lösung ausscheidet. Das Natriumbikarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt. Es handelt sich demnach um die folgenden Vorgänge:



In der Lösung treffen die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{HCO}_3^-$  zusammen und es muß sich das Salz ausscheiden, das die geringste Löslichkeit besitzt, das ist das Natriumbikarbonat. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man die Kochsalzlösung in einem Turm, einem sogenannten Kolonnenapparat, herabfließen läßt, wobei sie mit dem ihr entgegenströmenden Ammoniakgas gesättigt wird. Diese Lösung kommt in Kessel, in die unter Druck Kohlendioxyd eingepreßt wird. Das Kohlendioxyd wird durch Brennen von kohlen-sauerem Kalk gewonnen und auch das bei der Umwandlung des Natriumbikarbonats in Soda frei werdende Kohlendioxyd wird wieder in den Betrieb eingeführt. Das Ammoniak wird durch Erhitzen von Ammoniumchlorid mit Ätzkalk erhalten, so daß das bei dem Prozeß entstehende Ammoniumchlorid immer wieder verwendet werden kann:



Als unverwertbares Nebenprodukt entsteht also bei dem ganzen Verfahren nur Calciumchlorid. Die Einfachheit des Prozesses und der Umstand, daß die Nebenprodukte mit Ausnahme des Calciumchlorids sofort wieder in den Betrieb eingeführt werden können, sowie die größere Reinheit der gewonnenen Soda sind die Vorzüge dieser Methode gegenüber dem LEBLANC'schen Verfahren.

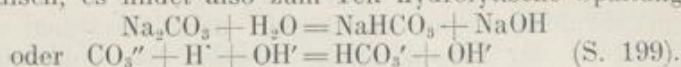
In neuerer Zeit wird die unmittelbare Gewinnung der Soda aus Kochsalz auch auf elektrolytischem Wege ausgeführt, der wiederum vor dem Ammoniakverfahren den Vorzug größerer Einfachheit voraus hat. Durch eine Kochsalzlösung, die durch ein Diaphragma geteilt ist, wie zur elektrolytischen Gewinnung der Natronlauge (S. 276), wird der elektrische Strom geleitet und in die an der Kathode entstehende Natronlauge Kohlendioxyd eingeleitet.

Auch aus Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , wird Soda gewonnen, aber heute nur noch als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Aluminiumhydroxyds (s. dort).

Das kristallisierte Natriumkarbonat enthält 10 Molekeln Kristall-



wasser und bildet große, wasserhelle, monokline Säulen. An trockner Luft verwittert es schnell, beim Erwärmen spaltet es bei 34° Wasser ab und löst sich darin, bei 100° wird es wasserfrei und schmilzt bei 850°. Das Salz löst sich in 2 T. kaltem und in 0,2 T. siedendem Wasser, in Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch, es findet also zum Teil hydrolytische Spaltung statt:



Die Lösung enthält also neben Natriumjonen nicht nur  $\text{CO}_3$ -Jonen, sondern auch Hydroxyljonen, woraus es sich erklärt, daß Natriumkarbonat aus vielen Metallsalzlösungen nicht die reinen Karbonate fällt, sondern sogenannte basische Salze, Gemische von Karbonaten mit Hydroxyden (vgl. Magnesiumkarbonat). Die starke Hydrolyse führt aber nicht nur zur Bildung von  $\text{HCO}_3$ -Jonen, sondern noch weiter bis zu undissoziierten  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Molekeln:



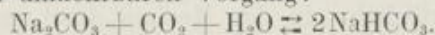
Deren Konzentration ist allerdings sehr gering, sie genügt aber, um bei fortgesetztem Kochen einer Sodalösung ein Entweichen von Kohlendioxyd zu veranlassen ( $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), so daß die Lösung sich langsam an Natriumhydroxyd anreichert. (Nach 6stündigem Kochen sind 7% des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaOH}$  übergegangen.)

Außer der Verbindung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  existieren noch mehrere andere Hydrate des Natriumkarbonats. Die Verbindung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Eindampfen der heiß gesättigten Lösung aus. Der Umwandlungspunkt der beiden Verbindungen  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegt bei 34°, oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit des Salzes ab (vgl. Natriumsulfat).

Prüfung. Der richtige Kristallwassergehalt ergibt sich daraus, daß 100 T. beim Trocknen 37 T. trocknes Salz hinterlassen. Man prüft auf fremde Metalle (durch Schwefelwasserstoff vor und nach dem Übersättigen der Lösung mit Essigsäure), ferner auf Sulfate, Chloride und Ammoniak (das aus dem Ammoniaksodaprozeß stammen könnte) und auf Arsen. Der richtige Gehalt an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird ferner durch Titration ermittelt. 1 g des reinen Salzes verbraucht zur Titration 7 ccm Normal-Salzsäure.

Natrium carbonicum siccum, entwässertes Natriumkarbonat. Das grob gepulverte kristallwasserhaltige Salz wird bei etwa 25° der Verwitterung überlassen und sodann bei 40–50° getrocknet, bis es etwa die Hälfte seines Gewichts verloren hat, und durch ein Sieb geschlagen. Es enthält noch etwa 25 Proz. Wasser und entspricht der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

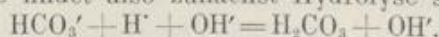
Natriumbikarbonat,  $\text{NaHCO}_3$ . Natrium bicarbonicum, doppeltkohlensaures Natron oder Mononatriumkarbonat. Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure zwei Natriumsalze. Leitet man in eine gesättigte Sodalösung Kohlendioxyd ein, so erfolgt Ausscheidung des Natriumbikarbonats. Dieses Salz kann durch Erhitzen in trockenem Zustande oder durch Kochen seiner Lösung wieder in Natriummonokarbonat und Kohlensäure zerlegt werden, es handelt sich also um den umkehrbaren Vorgang:



Das Natriumbikarbonat tritt beim Ammoniaksodaprozeß als Zwischenstufe auf, ist aber in diesem Zustande stets ammoniakhaltig und daher nicht verwendbar. Rein wird es durch Überleiten von Kohlendioxyd über Soda gewonnen. Es bildet kleine farblose Kristalle, die sich in 12 T. Wasser lösen. Auf seiner verhältnismäßig geringen Löslichkeit beruht das Ammoniaksodaverfahren. Die Lösung des Natrium-



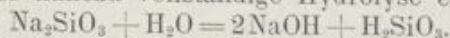
bikarbonats reagiert neutral, trotzdem es seiner Formel nach ein saures Salz ist, die Lösung enthält also keine Wasserstoffjonen, sondern es dissoziiert in die Ionen  $\text{Na}'$  und  $\text{HCO}_3'$ . Bei mäßigem Erwärmen tritt schwach alkalische Reaktion ein, die aber beim Abkühlen wieder verschwindet. Es findet also zunächst Hydrolyse statt:



die beim Abkühlen wieder zurückgeht. Beim Erwärmen und schon beim Schütteln der Lösung erfolgt Abgabe von Kohlendioxyd und Bildung von Soda, womit auch alkalische Reaktion eintritt. Eine allmähliche Abgabe von Kohlendioxyd erfolgt auch schon an der Luft, wenn das Salz als Pulver in dünner Schicht ausgebreitet wird, es bildet sich dann allmählich ein Doppelsalz von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese Zusammensetzung besitzt auch die natürliche Soda der Natronseen Ägyptens und Amerikas, die Trona und Urao genannt wird. Das Natriumbikarbonat findet zu medizinischen Zwecken und wegen der großen Menge Kohlendioxyd, dieses bei der Einwirkung von Säuren und schon beim bloßen Erhitzen abgibt, auch als Backpulver Anwendung.

**Prüfung.** Man prüft auf Kalium, Ammoniak (durch bloßes Erhitzen im Reagenzrohr und Prüfung des Geruchs), auf Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, Sulfate, Chloride und Rhodanverbindungen. Diese können aus dem Leblancsoda-prozeß stammen. Einen Gehalt an Soda erkennt man an der alkalischen Reaktion. Die kalt und ohne starkes Schütteln bereitete Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser soll durch 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht oder nur sehr schwach gerötet werden. Die richtige Zusammensetzung des Salzes ergibt sich ferner aus dem Glührückstand. Nach der Gleichung  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  hinterläßt 1 g Natriumbikarbonat beim Glühen 0,631 g Natriumkarbonat. Als Maximalrückstand wird ein solcher von 0,638 g zugelassen, was einem Gehalt von etwa 2 Proz. Natriumkarbonat entspricht. Das Salz muß zu dieser Prüfung vorher über Schwefelsäure getrocknet werden. Zur Feststellung, ob der Glührückstand aus reinem Natriumkarbonat besteht, kann man ihn in Wasser lösen und mit Normal-Salzsäure titrieren, wobei Methylorange als Indikator zu benutzen ist. Es sollen 11,7–11,9 ccm Normal-Salzsäure zur Neutralisation erforderlich sein, was einem Gehalt von 98,35 bis 100% an reinem Natriumkarbonat entspricht.

**Natriumsilikat** bildet sich als glasähnliche Masse beim Schmelzen von Kieselsäure mit Soda:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ . Es entstehen aber hierbei auch Silikate anderer Zusammensetzung, je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen (S. 255). Das Natriumsilikat löst sich in Wasser zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit, in der nahezu vollständige Hydrolyse eingetreten ist:



Die gesamte Kieselsäure bleibt kolloid gelöst. Die Lösung trocknet an der Luft zu einem glasartigen Firnis ein und dient als Wasserglas zum Kitten, als Feuerschutzmittel zum Imprägnieren brennbarer Stoffe und zu wetterfesten Anstrichfarben. Beim Eintrocknen wird das Natriumsilikat durch die Kohlensäure der Luft zerlegt und ist dann nicht mehr wasserlöslich. In der Medizin dient es zur Herstellung wasserdichter Verbände. Das Natriumsilikat bildet einen wesentlichen Bestandteil des Glases und vieler natürlich vorkommender Mineralien.

**Darstellung und Prüfung des Wasserglases.** Man schmilzt 45 T. gepulverten Quarzsand mit 23 T. entwässerter Soda und 3 T. Kohlenpulver und gießt die geschmolzene Masse in Wasser. Beim Kochen unter Druck geht das Natriumsilikat in Lösung. Das zu medizinischem Gebrauch dienende Wasserglas, Liqueur



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