

radnog ciklusa i iz njih istrese proizvod u posebnoj stanici u kojoj se ujedno i priređuje šarža. Za to se najprije u košaru okomito na dno postave ugljeni štapovi za inicijalno (otporско) grijanje i čelične cijevi (jedna široka središnja i koncentrično oko nje više užih) kojima se formiraju kanali nužni za kontakt karbida s dušikom. Šaržira se uz vibriranje kojemu je svrha zbijanje potrebno da se spriječi urušavanje kanala formiranih uskim cijevima, koje se vade čim je šarža priređena. Zatim se košare transportiraju u peći i započne s grijanjem i uvođenjem dušika. Grijanje se obustavi nakon 3-4 sata. Kad se stijenke kanala usiju, izvadi se i središnja cijev i proces nastavi do kraja.

Iznad 1000°C dolazi do reakcije između produkata reakcije (16):

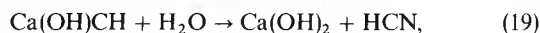
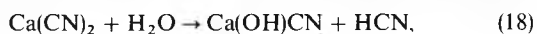


Međutim, kalcij-cijanid koji time nastaje na mjestima pregrijavanja opet se raspada na kalcij-cijanamid i ugljik povratnom reakcijom pri polaganom hlađenju proizvoda iz peći, tako da proizvod praktično ne sadrži cijanid.

Kalcij-cijanamid prvenstveno se upotrebljava kao umjetno gnojivo, ali ga iz tog područja primjene istiskuju drugi spojevi dušika (v. *Gnojiva, umjetna*). Osim toga, kalcij-cijanamid upotrebljava se i kao sredstvo protiv biljnih bolesti i za uklanjanje sumpora u industriji čelika, te kao sirovina za dobivanje cijanamida, dicijandiamina, melamina i drugih supstituiranih triazina. Svjetska proizvodnja kalcij-cijanamida 1974 (bez istočnoevropskih zemalja) iznosila je ~200 kt.

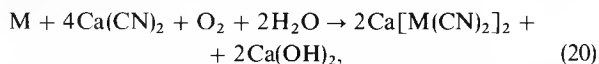
Kalcij-cijanamid je otrovan, osobito u prisutnosti alkohola u krvi. Trovanje kalcij-cijanamidom očituje se snažnom hiperemijom u gornjem dijelu tijela, tahikardijom, ubrzanim disanjem, mučninom i glavoboljom. U prisutnosti veće količine alkohola u krvi može krvni tlak toliko opasti da nastupi kolaps. Pri lakšim trovanjima injekcija od 0.2 g cistein-hidroklorida brzo uklanja simptome trovanja.

**Kalcij-cijanid**, crni cijanid,  $\text{Ca(CN)}_2$ , industrijski se dobiva zagrijavanjem tehničkog kalcij-cijanamida u električnim pećima, iznad 1000°C, u prisutnosti natrij-klorida. Da bi se spriječio raspad produkta povratnom reakcijom (17), talina, koja pri tome nastaje, naglo se ohladi. Tehnički proizvod je crne boje (odatle naziv). Hidrolizira s vodom stvarajući cijanovodik:



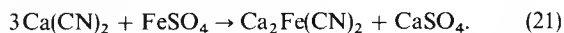
pa je vrlo otrovan za ljude, životinje i ribe, a rukovanje njime zahtijeva stroge mjere zaštite.

Kalcij-cijanid upotrebljava se za izluživanje zlata i srebra iz mineralnih sirovina stvaranjem topljivih kompleksnih soli reakcijama tipa



gdje M predstavlja atome tih metala. Iz otopine kompleksa metali se izlučuju redukcijom prahom cinka.

Upotrebljava se i kao inhibitor pri flotaciji ruda olova i cinka, kao insekticid, fumigant i rodenticid (jer se reakcije 18 i 19 odvijaju i s vodenom parom iz zraka), te za dobivanje cijanovodika (reakcijom s kiselinama u vodenoj otopini i zatim destilacijom). Velike količine kalcij-cijanida troše se za dobivanje ferocijanida reakcijom



Upotrebljava se i za površinsko cementiranje čelika (v. *Čelik*, TE3, str. 100) i za dobivanje kalcij-tiocijanata:



**Ostali spojevi kalcija.** Od ostalih spojeva kalcija najvažniji je kalcij-oksidi (v. *Vapno*). Od kalcij-halogenida još je vrlo važan kalcij-fluorid (v. *Fluor*, TE5, str. 497). Stanovitu važnost imaju i ostali halogenidi kalcija (v. *Brom*, TE2, str. 541 i v. *Jod*). Od soli kalcija i kiselina sumpora najvažniji je kalcij-sulfat (v. *Sadra*); manje su važni kalcij-sulfid i kalcij-sulfit (v. *Sumpor*). Kalcij-nitrat nekad je bio važno gnojivo. Soli kalcija i oksikiselina klora upotrebljavaju se kao oksidanti, kalcij-klorat (v.

*Klor*) još i kao herbicid. Stanovitu važnost imaju i borati kalcija (v. *Bor*, TE2, str. 115). Kalcij-arsenat upotrebljava se kao herbicid i sredstvo za impregnaciju drveta radi zaštite od insekata.

Stanovitu važnost imaju i neki organski spojevi kalcija, npr. kalcij-benzoat kao stabilizator za polivinil-klorid, sapuni i viši alkoksidi kalcija kao aditivi motorskim mazivima, različite soli za priređivanje lijekova (npr. kalcij-laktat, kalcij-citrat), kao sredstva za obradu tekstila i kože (npr. kalcij-formijati).

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Calcium, Syst. Nr. 28. Vlg. F. Enke, Stuttgart 1961. — A. F. Trotman-Dickenson Exec. Ed., Comprehensive inorganic chemistry, Oxford, New York-Toronto-Sydney-Braunschweig 1973.

I. Piljac

**KALIJ** (Kalium, K), kemijski element s atomskim brojem 19 i relativnom atomskom masom 39,098. Postoje tri izotopa kalija:  $^{39}\text{K}$  (93,10%),  $^{40}\text{K}$  (0,012%) i  $^{41}\text{K}$  (6,88%). Izotop kalija  $^{40}\text{K}$  pokazuje prirodnu radioaktivnost s vremenom poluraspada  $1,25 \times 10^9$  godina. Radioaktivnim  $\beta$ -zračenjem (89%)  $^{40}\text{K}$  prelazi u izotop kalcija ( $^{40}\text{Ca}$ ), a K-zahvatom (11%) prelazi u argon ( $^{40}\text{Ar}$ ) i pri tome emitira  $\gamma$ -zračenje. Pored prirodnih izotopa poznat je i čitav niz umjetnih radioaktivnih izotopa kalija, koji emitiraju  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  i  $\gamma$ -zračenje.

Kalij-karbonat je poznat kao lug još od biblijskih vremena, a upotrebljavao se za dobivanje sapuna kuhanjem sa životinjskim masnoćama. Dobivao se ispiranjem biljnog pepela s vodom i kuhanjem dobivenog ekstrakta do lužnate otopine. Vjerojatno je stari naziv za kalij-karbonat, potaša, nastao u vezi s opisanim načinom upotrebljavanjem za njegovo dobivanje. Kinezi su prije mnogo stoljeća poznavali kalij-nitrat i upotrebljavali ga za dobivanje baruta. Dobivali su ga ispiranjem tla na kojem je dušik iz urina dolazio u doticaj s kalijevim mineralima. Kasnije se kalij-nitrat na sličan način dobivao i u Evropi, a od vremena Napoleоновih ratova ta je sol postala strateški materijal. Kada su 1839. god. otkrivena velika nalazišta kalijevih spojeva kod Strassfurta u Njemačkoj (danas DDR) i kada je počelo iskorištavanje tih jeftinijih izvora kalijevih spojeva, riješen je problem dobivanja dovoljnih količina kalij-nitrata za barut i omogućena je šira primjena kalijevih spojeva kao umjetnih gnojiva. U poratnim godinama otkrivena su i druga velika nalazišta kalijevih spojeva.

Biljni pepeo zvali su Arapi al-quili, od čega je u desetom stoljeću nastala riječ alkali. Ta se riječ odnosila na pepeo biljaka, ali i morskih algi (koje sadrže natrij-karbonat). Kada se spoznala razlika između spojeva natrija i kalija, predložio je M. H. Klaproth 1796. godine naziv kalij (lat. kalium) za novi element.

Elementarni kalij prvi je dobio H. Davy 1807. god. elektrolizom taline kalij-hidroksida. Bio je to ujedno prvi alkalijski element dobiven u elementarnom stanju.

Elektronska konfiguracija atoma kalija jest  $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , pa kalij s jednim elektronom u najvišem energetskom nivou pripada elementima IA skupine periodnog sustava, tj. skupini alkalijskih metala (v. *Kemijski elementi*). Svi elementi te skupine izraziti su metali s veoma izraženim redukcijjskim osobinama.

U Zemljinoj kori kalija ima 2,59%, svega nešto manje nego natrija. To je iznenađujuće s obzirom na velike količine natrija u moru. U morskoj vodi ima oko trideset puta više natrija nego kalija. Osim toga, prirodna su nalazišta natrijevih soli mnogo češća nego nalazišta kalijevih soli. Međutim, kalij je veoma rasprostranjen u obliku silikata (tinjci i glinenici).

Izvori, iz kojih se podmiruje gotovo cjelokupna svjetska potrošnja kalija i njegovih spojeva, jesu slijedeći minerali: silvinit, smjesa  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ ; karnalit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; langbeinit,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ , i kainit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Najveća nalazišta tih minerala nalaze se u Kanadi, SSSR i Njemačkoj.

## ELEMENT KALIJ

**Svojstva elementarnog kalija.** Elementarni kalij je pri običnoj temperaturi mekana krutina srebrnobijelog metalnog sjaja. Talište mu je nisko, gustoća mala, a tvrdoća tako neznatna da se lako može rezati nožem. Mnoga fizička svojstva elementarnog kalija (tabl. 1) mogu se objasniti slabim vezama između iona u kristalnoj rešetki (prostorno centriranoj kocki). Atom kalija ima samo jedan valentni elektron, koji je vrlo pokretljiv. Zbog toga kalij ima vrlo veliku električnu i toplinsku vodljivost, koje su gotovo najveće među svim poznatim materijalima.

Među najinteresantnija svojstva elementarnog kalija ubraja se njegova topljivost u tekućem amonijaku. U 1000 g tekućeg amonijaka može se otopiti oko 470 g kalija. S promjenom tem-

Tablica 1

## KARAKTERISTIČNE VELIČINE ELEMENTARNOG KALIJA

Talište	°C	63,2	
Vrelište	°C	765,5	
Metalni polumjer	nm	0,225	
Kovalentni polumjer	nm	0,203	
Ionski polumjer	nm	0,133	
Molni volumen	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	45,3	
Gustoća	krutina, 20 °C	g cm <sup>-3</sup>	0,856
	tekućina, talište	g cm <sup>-3</sup>	~0,82
	tekućina, 300 °C	g cm <sup>-3</sup>	0,771
	tekućina, 500 °C	g cm <sup>-3</sup>	0,723
I ionizacijski potencijal	eV	4,32	
II ionizacijski potencijal	eV	31,8	
Elektrodni potencijal	V	-2,922	
Električna otpornost 200 °C	μΩ cm	21,85	
Specifični toplinski kapacitet	krutine	J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	0,722
	tekućine	J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	0,592
Termička vodljivost	200 °C	J cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,45
	400 °C	J cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,41
Kritična temperatura	K	2223	
Kritični tlak	MPa	16	

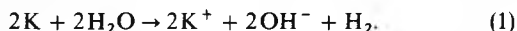
perature topljivosti se skoro ne mijenja. Razrijeđene otopine su tamnomodne, a koncentrirane otopine poprimaju metalni izgled. Nakon isparavanja amonijaka može se kalij izolirati u nepromijenjenom obliku.

Te otopine pobuđuju poseban interes zbog svoje električne vodljivosti, koja je veća od vodljivosti bilo kojeg drugog elektrolita u bilo kojem otapalu. Tako je npr. električna vodljivost zasićene otopine kalija u tekućem amonijaku 45,69 Ω<sup>-1</sup>, što je blizu vodljivosti metalnog kalija. Razrijeđenjem koncentrirane otopine vodljivost naglo opada, da bi se daljim razrijeđenjem opet povećala. Ta, a i druge osobine tih otopina mogu se rastumačiti ionizacijom. Kation je po svoj prilici solvativirani K-ion: K(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>, a za anion se pretpostavlja da je više ili manje solvativirani elektron: e(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>. U razrijeđenim otopinama kation i anion su jedan od drugoga nezavisni, pa je električna vodljivost velika. Smatra se da u otopinama srednjih koncentracija kation i anion čine ionske parove, zbog kojih se smanjuje broj vodljivih čestica. U vrlo koncentriranim otopinama elektron vjerojatno nije više potpuno solvativiran i doprinosi vodljivosti na način koji je sličan vodljivosti metala.

Prema svojim kemijskim svojstvima kalij je tipičniji metal nego željezo, bakar, olovo ili aluminij. Njegov oksid daje s vodom jaku lužinu bez najmanjeg traga kiselog karaktera. Kalij se u svim spojevima javlja isključivo kao pozitivno nabijeni ion. Svi anorganski spojevi kalija su tipične soli, što pokazuje na izraziti metalni karakter kationa.

Vrijednosti za I i II ionizacijski potencijal pokazuju da je izoliranom atomu kalija lako oduzeti jedan elektron. Za uklanjanje drugog elektrona potrebna je mnogo veća energija. Zbog toga se kalij u svojim spojevima nalazi isključivo kao ion s jednim pozitivnim nabojem.

Kalij se ubraja među najreaktivnije metale. Lako otpuštanje jednog elektrona ujedno znači da se elementarni kalij lako oksidira, odnosno djeluje kao vrlo snažno redukcijsko sredstvo. Tako npr. voda, premda je relativno slabo oksidacijsko sredstvo, lako i brzo oksidira kalij:



Izgaranjem kalija u ograničenim količinama zraka nastaje kalij-peroksid, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. S dovoljno zraka kalij izgara u kalij-superoksid, KO<sub>2</sub>. Vodik oksidira rastaljeni kalij u kalij-hidrid, KH. Plinoviti amonijak i ugljik(IV)-oksid, CO<sub>2</sub>, oksidiraju kalij u kalij-amid, KNH<sub>2</sub>, odnosno kalij-karbonat, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. S halogenim elementima kalij reagira vrlo brzo (s bromom eksplozivno), dajući halogenide.

Kalijev je ion u vodenim otopinama bezbojan, a kako su mu skoro svi spojevi topljivi u vodi, to je analitičko određivanje kalija kemijskim metodama otežano. Među analitičke reagense, koji se najčešće upotrebljavaju za taloženje kalijevog iona, ubrajaju se heksakloroplatinat(IV)-ion, PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, tetrafenilborat(III)-ion, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, heksanitrokobaltat(III)-ion, Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3-</sup> i perklorat-ion, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Međutim, ti reagensi nisu vrlo selektivni jer

uz kalij talože i natrij ili rubidij i cezij. Prisutnost kalija najlakše se može utvrditi bojenjem plamena. Kalijevi spojevi boje plamen ljubičastom bojom, koja se najčešće može vidjeti tek kroz kobaltno staklo koje ne propušta žutu boju natrija.

Od instrumentalnih analitičkih metoda za određivanje kalija upotrebljava se plameno-emisijska spektrometrija, atomska apsorpcijska i emisijska spektrometrija i spektrometrija masa.

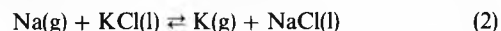
Kalijevi ioni važni su za ljudski organizam. Pomanjkanje kalija uzrokuje neuromuskularne poteškoće. Pokazalo se da postoji velika razlika između koncentracije kalij-iona i natrij-iona u intracelularnoj tekućini (16:1) i ekstracelularnoj tekućini (1:35). Čini se da je ta razlika u koncentracijama jedan od faktora koji određuju različite elektrofiziološke funkcije u organizmu, prijenos nervnih impulsa, razlike potencijala i prijenos iona kroz membrane, regulaciju osmotskog pritiska itd.

Elementarni kalij ne može se smatrati otrovnim u uobičajenom smislu jer je kemijski previše aktivan da bi se u metalnom obliku mogao unijeti u organizam. U kontaktu s kožom uzrokuje opekotine.

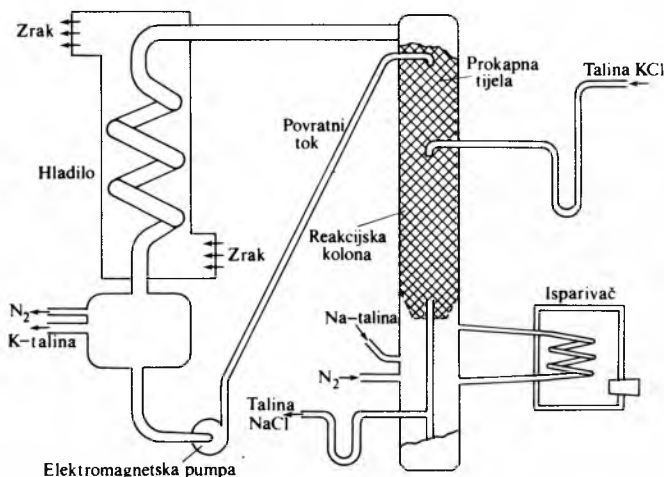
**Proizvodnja elementarnog kalija.** Zbog svoje velike kemijske reaktivnosti i neplemenitosti kalij se teško dobiva u elementarnom stanju. U proizvodnji kalija zataje mnogi uobičajeni postupci za dobivanje metala. Tako se npr. elektrolizom vodenih otopina kalijevih soli s platinskim elektrodama ne može dobiti elementarni kalij. Zbog veoma negativnog elektrodnog potencijala kalijevog redoks-sustava, K<sup>+</sup>/K, napon rastvaranja vode manji je od napona rastvaranja kalijevih soli, pa se na katodi ne izlučuje kalij već vodik. Ako se umjesto platinske upotrijebi živina katoda, dobije se kalij-amalgam, koji, međutim, sadrži svega oko 0,2% kalija. Izoliranje elementarnog kalija iz takvog amalgama vrlo je neekonomičan proces.

Ni elektroliza taline kalij-klorida, postupak kojim se u industrijskom mjerilu na sličan način dobiva natrij, ne može se primijeniti za proizvodnju elementarnog kalija. Razlog tome je taj što je kalij vrlo topljiv u talini, pa se ne može izolirati.

Elementarni se kalij može dobiti samo kemijskom redukcijom svojih soli. Kalij je, međutim, i sam vrlo jako redukcijsko sredstvo. Prema tome je i vrlo ograničen izbor kemijskih reagensa koji bi imali jače redukcijsko djelovanje od kalija i koji bi se zbog toga mogli upotrijebiti za njegovo dobivanje. Podjednako ili jače redukcijsko djelovanje od kalija imaju jedino alkalijski i zemnoalkalijski metali. Elementarni je natrij nešto slabiji reducens, pa je ravnoteža reakcije



pomaknuta ulijevo. Tek odvođenjem plinovitog kalija iz reakcijske smjese može se ravnoteža pomaknuti na desnu stranu, u smjeru stvaranja elementarnog kalija. Tehnički se taj postupak sastoji od dva stupnja. U prvom stupnju, plinoviti natrij reagira s talinom kalij-klorida. Nakon hlađenja plinovitog kalija, onečišćenog parama natrija, nastaje slitina NaK. U drugom stupnju, ta slitina frakcijski destilira i izdvaja se hlapljiviji kalij.



Sl. 1. Proizvodnja elementarnog kalija iz kalij-klorida

Uređaj za dobivanje elementarnog kalija (sl. 1) izrađen je od nerđajućeg čelika. Do reakcije dolazi u zagrijanoj koloni (850°C) visine oko 6m i promjera 0,5m. Rastaljeni se natrij zagrijava u isparivaču i uvodi u kolonu. U suprotnom se smjeru preko prokapskih tijela slijeva talina kalij-klorida. U gornjem se dijelu kolone kalij frakcijski destilira. Uklanjanju kalija iz kolone pomaže i struja dušika, koja se propuhuje kroz postrojenje. Kalij se ukapljuje u hladnjaku. Dio ukapljenog produkta vraća se povratnim tokom na vrh kolone za destilaciju. Izdvojeni kalij sadrži do 1% natrija. Taj se sirovi kalij može u posebnoj koloni ponovno frakcijski destilirati i dobiti kalij koji sadrži svega 0,01% nečistoća. U takvom se postrojenju može dnevno proizvesti i više od 2 tone vrlo čistog kalija. Podašavanjem radnih okolnosti može se umjesto čistog kalija dobiti i smjesa natrija i kalija, iz koje se pripravlja slatina NaK željenog sastava.

**Sklađštenje i transport.** Zbog velike kemijske aktivnosti i kalij i slatina NaK zapaljive su tvari, koje gore relativno vrućim plamenom (1100°C) uz razvijanje velikih količina gustog bijelog dima. Prilikom gašenja požara potrebno je brinuti se o zaštiti osoblja od kaustičnog, jetkog dima i iskara koje prskaju iz zapaljenog metala. Za gašenje požara upotrebljavaju se bezvodni anorganski spojevi: natrij-klorid, natrij-karbonat, kalcij-karbonat ili silicij(IV)-oksid. Ni u kojem se slučaju ne smiju upotrijebiti ugljik(IV)-klorid ili voda.

Druga opasnost, koja se može pojaviti pri rukovanju s kalijem, jest eksplozija. Kalij, naime, u reakciji s atmosferskim kisikom daje kalij-superoksid, koji reagira eksplozivno s metalnim kalijem ili s materijama koje se mogu lako oksidirati. Kalij ili reakcijska smjesa s kalijem ako su bili izloženi na zraku, smatraju se potencijalno opasnim i moraju se pažljivo uništiti.

Elementarni kalij tehničke čistoće (98%) obično dolazi na tržište pod atmosferom dušika. Vrlo čisti kalij obično je zaštićen argonom. Pored toga, kalij se može zaštititi i petrolejem ili nekim drugim inertnim ugljikovodikom. Manje količine kalija (ispod 100g) isporučuju se u metalnim ili staklenim ampulama, a veće količine u metalnim posudama.

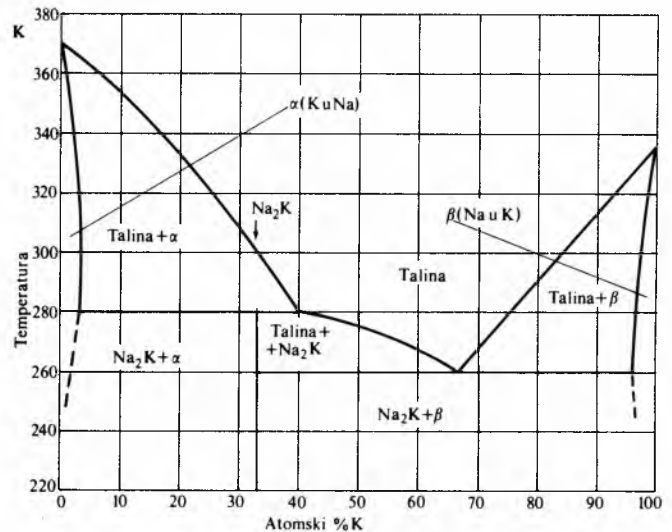
**Upotreba elementarnog kalija.** Elementarni je kalij znatno skuplji od elementarnog natrija. Kako kalij po svojim mnogim svojstvima i ponašanju pokazuje veliku sličnost s natrijem, upotrebljava se mnogo rjeđe, tj. samo tada kada njegova primjena ima izrazitih prednosti ili se natrij uopće ne može upotrijebiti.

Ranije se elementarni kalij mnogo upotrebljavao za proizvodnju kalij-cijanida, ali je u novije vrijeme taj postupak napušten. Danas se najveći dio kalija troši za proizvodnju kalij-superoksida, koji se upotrebljava kao izvor kisika u maskama za disanje. Kalij se mnogo upotrebljava i za proizvodnju slitina. Najvažnija je među njima slatina s natrijem, koja se upotrebljava kao rashladni ili ogrjevni medij u izmjenjivačima topline. Kalij se upotrebljava i za pripravu nekih organokalijevih spojeva, koji u organskoj sintezi služe za dobivanje mnogih organskih spojeva. Među takve procese organske sinteze ubraja se kondenzacija, dehalogenacija, redukcija i polimerizacija.

### KALIJEVE SLITINE

Nakon cezija i rubidija kalijev atom ima od svih elemenata najveći polumjer. Stvaranje krutih otopina, tj. homogenih slitina metala, može se očekivati samo ako razlika u atomskim polumjerima tih metala nije veća od 15% (Hume-Rotheryjevo pravilo). Zbog velikog polumjera svog atoma, kalij može tvoriti krute otopine samo sa cezijem i rubidijem. Međutim, zbog svog niskog tališta alkalijski metali mogu tvoriti i tekuće slitine. Najvažnija je među njima slatina natrija i kalija, NaK. Iako se natrij i kalij mogu miješati u bilo kojem omjeru, pod tim se pojmom podrazumijeva slatina sa 76,7 masenih postotaka kalija. Tali se na  $-12,5^{\circ}\text{C}$ , a vri na  $785^{\circ}\text{C}$ , pa je to tekućina u relativno velikom temperaturnom području. Na  $510^{\circ}\text{C}$  izmjerena su mnoga svojstva slitine natrij-kalij. Tako npr. napon para iznosi svega oko 3250 Pa (24,5 mm Hg), gustoća je  $0,732\text{ g cm}^{-3}$ , viskozitet  $1,75 \cdot 10^{-4}\text{ Pas}$  (0,175 cP), specifični top-

linski kapacitet  $0,878\text{ JK}^{-1}\text{ g}^{-1}$ . Slatina ima veliku termičku vodljivost ( $25,8\text{ J m}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) i vrlo veliki koeficijent prijelaza topline ( $1,11 \cdot 10^4$  do  $5,55 \cdot 10^4\text{ J m}^{-2}\text{ K}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ). Fazni dijagram slitine NaK prikazan je na sl. 2.



Sl. 2. Fazni dijagram slitine NaK

Slatina NaK dobiva se istim postupkom koji služi i za dobivanje kalija. Zbog svog velikog koeficijenta prijelaza topline, koji je mnogo veći od vrijednosti za uobičajene organske rashladne medije, ta se slatina upotrebljava u prvom redu za odvođenje topline iz oplodnih nuklearnih reaktora, ali i općenito kao medij za dovođenje ili odvođenje topline. To je osobito važno u mnogim procesima, gdje upotreba vode ili neke organske tekućine u tu svrhu nije poželjna. Tako se npr. upotrebom slitine NaK umjesto vode za hlađenje elektroda u elektrolitičkim procesima i elektrolizama talina izbjegava opasnost od eksplozije, koja bi mogla nastati ako rashladna voda zbog nekog kvara u rashladnom uređaju dođe u kontakt s rastaljenim metalom.

Kalij se miješa s rubidijem i cezijem u svim omjerima. Eutektici tih slitina imaju vrlo niska tališta. Tako npr. eutektik sa 15% K i 85% Rb ima talište  $-34^{\circ}\text{C}$ , a eutektička smjesa sa 22% K i 78% Cs ima još niže talište ( $-45^{\circ}\text{C}$ ). Legura sa 12% Na, 47% K i 41% Cs skrućuje se na  $-78^{\circ}\text{C}$ , što je najniže poznato talište za bilo koji metalni sustav.

Relativno je malo intermetalnih spojeva kalija s metalima ostalih skupina periodnog sustava. U IB skupini kalij tvori nekoliko različitih intermetalnih spojeva samo sa zlatom. To su  $\text{KAu}_5$ ,  $\text{KAu}_2$ ,  $\text{KAu}$  i  $\text{K}_2\text{Au}$ . Za sada nema podataka o sustavima koji bi sadržavali kalij povezan s bilo kojim članom IIA skupine. U IIB skupini najpoznatiji su intermetalni spojevi kalija sa živom. Pored razrijeđenog amalgama postoji najmanje šest definiranih spojeva između kalija i žive, od  $\text{K}_3\text{Hg}$  do  $\text{KHg}_4$ . Međutim, tehnički je daleko najvažniji razrijeđeni amalgam (oko 0,2% K), koji hidrolizom ili anodnom oksidacijom daje kalij-hidroksid, KOH (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE4, str. 405).

Između elemenata IIIB skupine kalij čini intermetalne spojeve s galijem, indijem i talijem. Od tih su spojeva najčešći  $\text{K}_5\text{Ga}_8$ ,  $\text{K}_5\text{In}_8$  i  $\text{K}_5\text{Tl}_8$ , te  $\text{KGa}_4$  i  $\text{KIn}_4$ . Za sada nije poznat nijedan spoj kalija ni s elementima IIIA skupine niti s lantanidima. Nema podataka ni o intermetalnim spojevima kalija s titanom, cirkonijem ili hafnijem. S olovom kalij stupa u spojeve  $\text{K}_2\text{Pb}$ ,  $\text{KPb}_2$  i  $\text{KPb}_4$ . Analogno je i s kositom.

Intermetalni spojevi kalija s elementima VB skupine, u prvom redu  $\text{K}_3\text{Sb}$  i  $\text{K}_3\text{Bi}$ , važni su zbog svojih poluvodičkih svojstava. Poznati su još i  $\text{K}_5\text{Sb}_4$ ,  $\text{KSb}$ ,  $\text{KSB}_2$  i  $\text{KBi}_2$ . Nema podataka o spojevima kalija s metalima VA, VIA, VIIA i VIII skupine. Jedinu je izuzetak intermetalni spoj kalija s renijem, KRe. Ni najteži članovi VIB i VIIB skupine nemaju izražen metalni karakter da bi s kalijem tvorili intermetalne spojeve. Spojevi kalija s tim elementima imaju pretežno ionski karakter. To su halkogenidi, odnosno halogenidi kalija.

Svi intermetalni spojevi kalija reaktivni su materijali, prema nešto manje od elementarnog kalija.

### KALIJEVI SPOJEVI

Kalijevi se spojevi najviše upotrebljavaju za umjetno gnojenje (v. *Gnojiva, umjetna*). Pored dušika i fosfora kalij je sastojak tla prijeko potreban za rast biljaka. Kao izvor kalija u umjetnom gnojivu najčešće se upotrebljava kalij-klorid jer se u tom obliku najviše i dobiva iz prirodnih nalazišta. Pored tog spoja za gnojenje služe i kalij-sulfat, kalij-nitrat i kalij-karbonat.

Više od 80% kalija u obliku njegovih spojeva upotrebljava se kao umjetno gnojivo. Ostali kalijevi spojevi služe za mnoge druge svrhe. Tako npr. kalij-superoksid služi kao pogodan izvor kisika. Kalij-hidroksid se upotrebljava kao elektrolit u alkalnim akumulatorima, a služi i za dobivanje ostalih spojeva kalija. Kalij-nitrat (v. *Eksplzivni*, TE3, str. 535) je nosilac kisika u crnom barutu, itd.

### Dobivanje kalijevih spojeva iz prirodnih izvora

Najmanje 90% komercijalnih izvora za dobivanje kalijevih spojeva jesu prirodna ležišta minerala silvinita, smjese kalij-klorida i natrij-klorida, te karnalita,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Iz tih se izvora kalij-klorid, KCl, dobiva na različite načine: flotacijom, izluživanjem, isparavanjem i kristalizacijom. Pored toga, kalijevi se spojevi dobivaju i iz langbeinita,  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , te iz prirodnih slanah izvora.

Smatra se da su prirodna nalazišta topljivih kalijevih spojeva morskog porijekla. Međutim, omjeri različitih soli u tim nalazištima bitno se razlikuju od onih u moru. To govori u prilog pretpostavci da je nakon nastajanja primarnih naslaga soli moralo doći do otapanja tih naslaga, njihova ponovnog taloženja pa čak i kemijskih reakcija koje su dovele do stvaranja novih spojeva. Zbog toga se mnoga nalazišta kalijevih soli razlikuju u sastavu i obliku minerala. Soli se nalaze u spojevima, koji su najčešće međusobno odijeljeni natrij-kloridom ili ilovačom.

**Preradba silvinita.** Mineral silvinit je smjesa kalij-klorida i natrij-klorida, koji mogu biti u različitim omjerima. Od svih se kalijevih ruda silvinit najlakše prerađuje. Za njegovu preradbu postoji više metoda, od kojih su među najvažnijima izluživanje i flotacija.

**Vruće izluživanje silvinita.** Suština ovog procesa temelji se na različitoj topljivosti KCl i NaCl na različitim temperaturama. Topljivost kalij-klorida raste, naime, s temperaturom, a topljivost se natrij-klorida promjenom temperature skoro ne mijenja. U 100g vode može se na 20°C istovremeno otopiti 15g KCl i 30g NaCl, a na 100°C zasićena otopina sadrži 36g KCl, ali samo 27,5g NaCl u 100g vode. Izmjeničnim zagrijavanjem uz otapanje i hlađenjem uz kristalizaciju može se iz silvinita separirati kalij-klorid.

Redosljed potrebnih postupaka u izluživanju silvinita može se pratiti pomoću faznog dijagrama (sl. 3) sustava voda, kalij-

-klorid, natrij-klorid (za opis dijagrama v. *Fazne ravnoteže*, TE5, str. 388). Povratna otopina, matični lug preostao nakon kristalizacije i izdvajanja kalij-klorida, zasićena je otopina obiju soli, koja na 20°C ima sastav koji odgovara točki *a* (tzv. eutonička točka). Na višoj temperaturi (100°C), na kojoj je topljivost KCl veća, ta se otopina upotrebljava za otapanje silvinita sastava *b*. Iz nastale smjese sastava *c* izdvaja se NaCl, a preostala zasićena otopina obiju soli ima sastav *d*. Njenim uparavanjem do točke *e* i hlađenjem na 20°C može se izdvojiti KCl, a preostala zasićena otopina soli ima opet početni sastav *a*.

Zagrijavanje hladnog matičnog luga čini veliki dio ukupnih troškova proizvodnje. Da bi se ti troškovi smanjili, hladni se matični lug predgrijava parom iz vakuumskih kristalizatora, a u velikim pogonima nekoliko je desetaka vakuumskih kristalizatora povezano u seriju. Tehnički problemi također doprinose povećanoj složenosti procesa. Silvinit redovito sadrži i nešto ilovače, koja smeta u procesu kristalizacije i onečišćuje produkt. Mulj od ilovače uklanja se dekantacijom. Taj mulj i kristali NaCl, koji se izdvajaju iz smjese sastava *c*, natopljeni su zasićenom otopinom kalij-klorida. Iskorištenje u procesu može se povećati ako se dekantirani mulj i izdvojeni kristali natrij-klorida centrifugiraju da bi se zasićena otopina što potpunije odvojila.

U praksi se izluživanje sastoji uglavnom od osnovnih operacija kemijske industrije (v. *Filtracija*, TE5, str. 398; *Isparivanje*, *Kristalizacija*, *Luženje*, *Mljevenje*, *Sušenje* itd.).

**Preradba silvinita flotacijom.** Silvinit se prvo drobi na čestice veličine oko 2mm, pri čemu je bitno da se usitnjavanjem razdvoje kristali KCl od kristala NaCl. Prosijavanjem i naknadnim usitnjavanjem većih čestica nastoje se dobiti čestice iste veličine. Usitnjeni silvinit zajedno s ilovačom prelazi u suspenziju pomoću čiste vodene otopine, zasićene i s KCl i s NaCl. Mulj od ilovače uklanja se snažnim, ponekad višekratnim ispiranjem zasićenom otopinom. Pri tome jaka struja otopine odnosi i nešto soli, koja se rekuperira sedimentacijom. Mulj veoma smeta u procesu flotacije pa se mora što potpunije ukloniti. Dekantiranjem i filtriranjem ili centrifugiranjem mulj se odvaja od zasićene otopine, koja se ponovno upotrebljava u procesu.

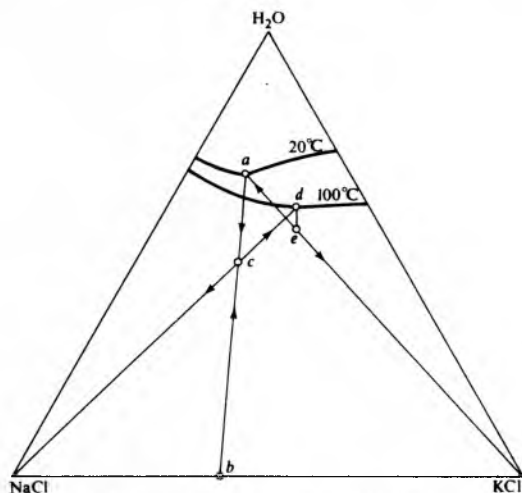
Čista suspenzija KCl i NaCl vodi se u čelije za flotaciju (v. *Flotacija*, TE5, str. 460). Kao kolektori, reagensi koji povećavaju hidrofobna svojstva, upotrebljavaju se alifatski amini. Ti spojevi prekrivaju kristale kalij-klorida opnom, te ih na taj način čine nekvašljivim u vodenoj otopini. Mjehuri zraka, koji se provode kroz suspenziju, priranjaju uz takve hidrofobne čestice i isplivavaju zajedno s njima na površinu tvoreći pjenu. Kristali kalij-klorida u pjenu uklanjaju se s površine i odvajaju od suspenzije centrifugiranjem, a zatim se suše. Hidrofilni, u vodi kvašljivi kristali natrij-klorida ostaju u suspenziji ili tonu na dno. Izdvajaju se dekantacijom suspenzije i centrifugiranjem. Rekuperirana zasićena otopina upotrebljava se u novom pranju silvinita.

Dobivanje kalij-klorida iz silvinita flotacijom jeftinije je od vrućeg izluživanja, ali je čistoća produkta manja.

Ostali procesi za odvajanje kristala KCl od kristala NaCl (elektrostatska separacija, upotreba teških tekućina čija je gustoća između KCl i NaCl, upotreba amonijaka u vodi za izluživanje silikata) nisu za sada ekonomični i nijedan se od njih ne upotrebljava u industrijskom mjerilu.

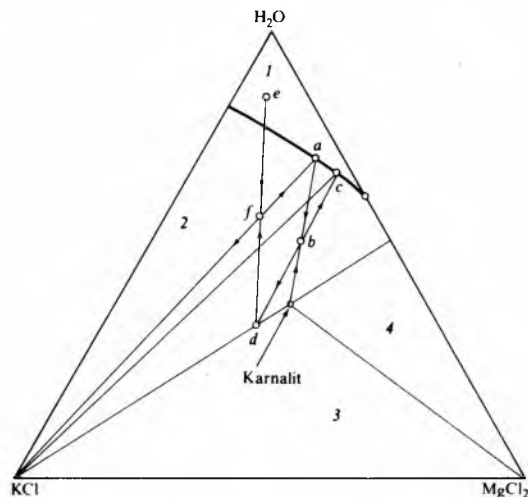
**Preradba karnalita.** Karnalit,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , redovito je onečišćen natrij-kloridom. Karnalit se može najlakše preraditi otapanjem u ograničenim količinama vode. Pri tome se otapa najvećim dijelom samo vrlo topljivi magnezij-klorid. Preostala smjesa kalij-klorida i natrij-klorida prerađuje se zatim na način koji je sličan preradbi silvinita. Međutim, nakon izluživanja magnezij-klorida kristali KCl i NaCl premali su ili se previše razlikuju po veličini da bi obična flotacija bila uspješna. Zbog toga se veći kristali usitnjavaju, a razdvajaju se aglomeracijskom flotacijom (v. *Flotacija*, TE5, str. 469), što poskupljuje inače relativno jeftinu flotaciju.

Karnalit se također može izluživati. To je pogodno kada se za taj postupak može upotrijebiti vodena otopina zaostala nakon preradbe silvinita, zasićena s KCl i NaCl. Tako se dobiva sustav sa četiri komponente: KCl,  $MgCl_2$ , NaCl i  $H_2O$ . Svaki sastav u takvom sustavu može se prikazati pomoću trodimen-



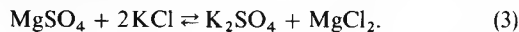
Sl. 3. Fazni dijagram sustava  $H_2O-KCl-NaCl$

zionalnog dijagrama u obliku pravilnog tetraedra, kojemu je svaki vrh jedna od komponenata. Dvodimenzionalni dijagram (sl. 4) je projekcija iz vrha, koji u tetraedru pripada natrij-kloridu, na suprotnu plohu. To je fazni dijagram trokomponentnog sustava  $KCl-MgCl_2-H_2O$ , pomoću kojeg se može pratiti proces izluživanja karnalita. Karnalit i otopina, čiji je sastav određen točkom *a*, miješaju se u takvim odnosima da daju smjesu, čiji je sastav na dijagramu određen točkom *b*. Ta se smjesa razdvaja na otopinu sastava određenog točkom *c* (otopina se odbacuje) i smjesu krutog  $KCl$  i karnalita, sastava određenog točkom *d*. Kruta se smjesa zatim miješa s nezasićenom otopinom sastava točke *e* u takvom omjeru da daje smjesu ukupnog sastava određenog točkom *f*. Ta se smjesa razdvaja na kruti kalij-klorid i otopinu sastava određenog točkom *a*. Proces se zatim ponavlja.



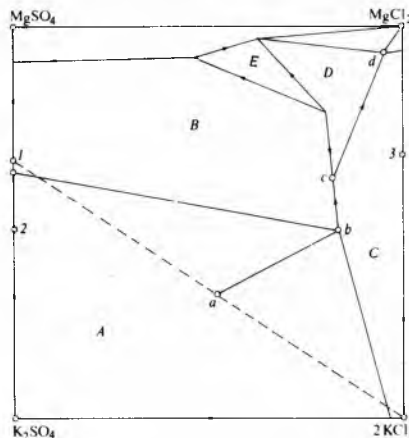
Sl. 4. Fazni dijagram sustava  $KCl-MgCl_2-H_2O$ . 1 nezasićena vodena otopina  $KCl$  i  $MgCl_2$ , 2  $KCl$  i  $MgCl_2$  (hidrati) i zasićena otopina  $KCl$  i  $MgCl_2$ , 3 smjesa  $KCl$ ,  $MgCl_2$  i karnalita, 4  $MgCl_2$  i zasićena otopina  $MgCl_2$  (hidrata) i karnalita

**Preradba langbeinita.** Slično karnalitu i langbeinit,  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , redovito je onečišćen manjim ili većim količinama natrij-klorida. Topljivost natrij-klorida mnogo je veća od topljivosti langbeinita, pa se na temelju toga oni razdvajaju. Veliki dio tako dobivenog langbeinita (svega 3% nečistoća) prodaje se bez dalje preradbe kao umjetno gnojivo. Dio langbeinita preraduje se s namjerom da se za biljke nekorisni magnezij-sulfat prevede u korisni kalij-sulfat:



Otapanjem langbeinita i kalij-klorida dobije se vodena otopina s ionima, čijim kombinacijama mogu nastati različite vrste soli. To je zapravo četverokomponentni sustav:  $MgSO_4-KCl-K_2SO_4-MgCl_2$ , koji se može prikazati u dvodimenzionalnom dijagramu (sl. 5) jer predstavlja tzv. parove soli. Pomoću tih parova mogu se koncentracije četiriju soli izraziti samo sa dvije vrijednosti. Na apscisi je prikazan odnos  $2Cl^-/(2Cl^- + SO_4^{2-})$ , a na ordinati odnos  $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + 2K^+)$ . Podrazumijeva se da količina vode odgovara zasićenoj otopini. Pravac promjena, do kojih dolazi smanjenjem količina vode (npr. isparavanjem), prikazan je strelicama ucrtanim na granicama različitih polja. Ako se otope langbeinit i  $KCl$ , zasićena će otopina imati neki sastav, koji leži na spojnici langbeinita i kalij-klorida (točka *a*). Kada se smjesi toga sastava dodaju dalje količine langbeinita i kalij-klorida, postiže se isti efekt kao da se otopina sastava *a* isparava, ali se time štedi energija potrebna za isparavanje vode. Sastav otopine mijenja se uzduž pravca *a-b*, a ravnoteža (3) se uspostavlja tek nakon nekoliko sati. Nakon uspostavljanja ravnoteže i odvajanja istaloženog  $K_2SO_4$ , otopina sastava *b* isparava se pri temperaturi od  $55^\circ C$ . Pri tome se sastav otopine mijenja preko točke sastava *c* do točke sastava *d*, a za to vrijeme kristaliziraju najprije  $KCl$  i leonit, a zatim  $KCl$

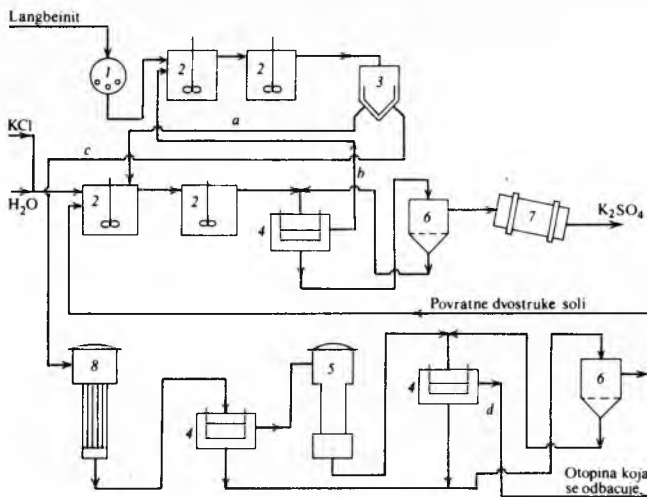
i kainit.  $KCl$ , leonit i kainit ponovno se upotrebljavaju u procesu, a otopina se koja odgovara točki *d* odbacuje.



Sl. 5. Fazni dijagram sustava  $MgSO_4 + 2KCl \rightleftharpoons K_2SO_4 + MgCl_2$ . 1 langbeinit,  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ , 2 leonit,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ , 3 karnalit,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , A otopina i kruti  $K_2SO_4$ , B otopina i kruti leonit, C otopina i kruti  $KCl$ , D otopina i kruti kainit, E otopina i kruti langbeinit

Da se poveća djelotvornost procesa u postrojenju za preradbu (sl. 6), langbeinit se najprije hidratizira s matičnim lugom (točka *b*, sl. 5). Tim se postupkom langbeinit prevodi u leonit,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ .

$K_2SO_4$  dobiven tim postupkom nije vrlo čist, a veličina čestica često ne zadovoljava zahtjeve potrošnje. Zato se takav  $K_2SO_4$  otapa i čisti prekrizalizacijom.



Sl. 6. Shema postrojenja za preradu langbeinita. 1 mlin, 2 reaktor, 3 centrifuga, 4 taložnik (dekantator), 5 vakuumski kristalizator, 6 filter, 7 sušionik, 8 isparivač: *a* leonit, *b* matični lug točke *b* na sl. 5, *c* matični lug točke *c* na sl. 5, *d* matični lug točke *d* na sl. 5

**Dobivanje kalijevih spojeva iz prirodnih slanih otopina.** Prirodne slane otopine, more ili slana jezera u pustinjskim predjelima, također su izvori za dobivanje kalijevih spojeva. Njihova je pogodnost u tome što se za isparavanje velikih količina vode može koristiti Sunčevom energijom. Međutim, količina kalijevih soli u tim izvorima vrlo je mala. Slana jezera sadrže oko 1% kalij-klorida, a morska voda još desetak puta manje. Da bi se goleme količine vode isparile Sunčevom energijom, potrebni su skupi, nepropusni bazeni za isparavanje i kristalizaciju (v. *Natrij*). Zbog promjena temperature u takvim bazenima kristalizacija iz otopine, koja sadrži više soli, dosta je složena. Obično natrij-klorid kristalizira tako dugo dok se ne počnu taložiti i druge soli. Zatim se matični lug prebacuje u druge bazene gdje kristalizira karnalit zajedno s natrij-kloridom. Iz te se smjese kalijevi spojevi dobivaju pomoću već opisanih postupaka.

### Važniji kalijevi spojevi

Spojevi kalija navedeni su prema skupini periodnog sustava kojoj pripada anion ili centralni atom aniona. Ukoliko kalij tvori s nekim elementom više različitih spojeva, ti su spojevi svrstani prema rastućim stupnjevima oksidacije određenog elementa. U ovom su prikazu opisani samo tehnički važni ili na neki drugi način interesantni spojevi kalija.

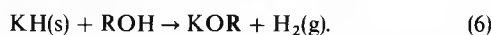
**Kalij-hidrid, KH**, dobiva se apsorpcijom vodika u rastaljenom kaliju:



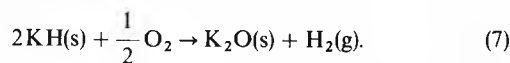
Apsorpcija vodika počinje na 200°C, a na 300...400°C postaje brza. Međutim, ako se plinoviti vodik prevodi preko rastaljenog kalija, reakcija se ubrzo prekine jer se na površini taline stvori sloj hidrida, koji sprečava dalji kontakt vodika s metalom. Zbog toga se reakcija praktički izvodi tako da se kalij dispergira u nekom ugljikovodiku s visokim vrelištem ili se pomiješa s krutim KH. Na taj je način površina kalija dovoljno velika da omogući brzu i potpunu reakciju s vodikom.

Kalij-hidrid je bijela, kristalna tvar, koja se taljenjem raspada. Može se otopiti u talinama neoksidirajućih soli kao što su kalij-halogenidi i natrij-halogenidi ili hidroksidi. Takve otopine (s oko 2% KH) upotrebljavaju se kao snažno sredstvo za redukciju metalnih oksida u metal. Tako se npr. komadi željeza mogu djelotvorno očistiti od rđe ako se urone u otopinu kalij-hidrida (ili, još bolje, u otopinu komercijalno prikladnijeg natrij-hidrida) u talini odgovarajućeg hidroksida.

U mnogim reakcijama kalij-hidrid reagira na način sličan reakcijama elementarnog kalija, pa se između strukture kalij-hidrida i intermetalnih slitina može povući stanovita analogija. Tako se npr. s vodom, alkoholima i drugim protolitičkim otapalima oslobađa vodik:



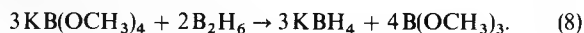
Međutim, u reakciji s kisikom ili sumporom kalij-hidrid se razlikuje od elementarnog kalija. Kalij s kisikom stvara peroksida ili superoksida, a kalij-hidrid daje okside:



Takvo ponašanje kalij-hidrida pokazuje na to da je to definirani kemijski spoj, čija je kristalna struktura sastavljena od kalij-iona ( $K^+$ ) i hidrid-iona ( $H^-$ ).

**Kompleksni hidridi kalija.** Poznata su dva kompleksna kalijeva hidrida: kalij-borohidrid,  $KBH_4$  i kalij-aluminij-hidrid,  $KAlH_4$ . To su bijele kristalne tvari koje se ne mogu rastaliti, već se zagrijavajući raspadaju ( $KBH_4$  na 500°C, a  $KAlH_4$  između 292 i 315°C). Upotrebljavaju se u mnogim kemijskim reakcijama kao snažna redukcijska sredstva.

**Kalij-borohidrid** dobiva se reakcijom između kalij-tetra- metoksisborohidrida i diborana:



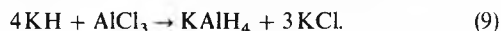
Tablica 2

#### KARAKTERISTIČNE VELIČINE KALIJ-HALOGENIDA

	KF	KCl	KBr	KI
Talište, °C	856	772	748	677
Vrelište, °C	1502	1407	1383	1324
Temperatura (°C) na kojoj čvrsti halogenid ima napon para 133,3 Pa (1 mm Hg)	885	821	795	745
Specifični toplinski kapacitet, $JK^{-1}g^{-1}$	0,837	0,677	—	—
Gustoća, $gcm^{-3}$	2,48	1,99	2,75	3,12
Energija kristalne rešetke, $Jmol^{-1}$	$8 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$
Brid kocke jedinične ćelije, nm	0,533	0,628	0,6578	0,7052

Topljiv je u tekućem amonijaku i u nižim alifatskim aminima, a netopljiv u ugljikovodicima, eterima i esterima, pa se na temelju toga može izdvojiti iz smjese produkata sinteze. Topi se i u hladnoj vodi bez znatnog oslobađanja vodika.

**Kalij-aluminij-hidrid** nastaje u reakciji između kalij-hidrida i aluminij(III)-klorida u dietil-eteru uz trietilaluminij kao katalizator:



Kalij-aluminij-hidrid hidrolizira s vodom. Topljiv je u tetrahidrofuranu.

**Kalij-fluorid i kompleksni fluoridi kalija.** Karakteristične fizičke veličine navedene su u tabl. 2. Kalij-fluorid, KF, dobiva se neutralizacijom otopine kalij-hidroksida s otopinom fluoro- vodika:



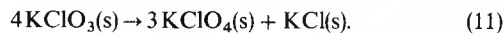
Da bi reakcija tekla u željenom smjeru, potrebno je da lužina bude prisutna u suvišku. U kiselom mediju, međutim, nastaju kiselii fluoridi,  $KHF_2$ ,  $KH_2F_3$  i  $KH_3F_4$ . To su kompleksni spojevi  $K[F(HF)_n]$ , u kojima su molekule HF vezane s fluorid-ionom vodikovim vezama. Kiselii fluoridi nastaju i u reakciji između KF i HF, što se tehnički primjenjuje za uklanjanje fluoro- vodika iz industrijskih otpadnih plinova. Talina kiselih fluorida upotrebljava se za elektrolitsko dobivanje fluora (v. *Fluor*, TE 5, str. 493).

**Kalij-klorid, KCl**, jedan je od vrlo važnih spojeva u kemij- skoj industriji. To je polazni spoj za sintezu skoro svih ostalih kalijevih spojeva. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu. Njegove karakteristične fizičke veličine navedene su u tabl. 2. Dobivanje kalij-klorida iz prirodnih izvora već je opisano. Industrijski kalij-klorid sadrži 99,5...99,9% KCl. Produkt veće čistoće može se dobiti uzastopnim prekrizaliziranjem. Goleme količine kalij-klorida upotrebljavaju se kao umjetna gnojiva.

**Kalij-klorat,  $KClO_3$** , može se dobiti na dva načina. Jedan od njih je elektroliza zasićene otopine kalij-klorida u ćelijama, u kojima se miješaju anodni i katodni produkti elektrolize (v. *Klor*). U drugom načinu pripreme kalij-klorat dobiva se iz otopine kalij-klorida i natrij-klorata. Iz te otopine prvo kristali- zira kalij-klorat kao najmanje topljiva sol.

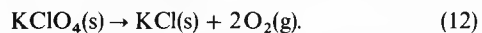
Kalij-klorat je jako oksidacijsko sredstvo. Ako se zagrijava s redukcijskim sredstvima kao što su sumpor, fosfor, drveni ugljen ili šećer, oksidacija je često eksplozivna. Isti efekt postiže se i mehaničkim udarcem, pri čemu se naglim trenjem oslobađa toplina potrebna za eksplozivnu reakciju. Zbog tog svog svojstva kalij-klorat upotrebljava se u industriji šibica i u pirotehnici.

**Kalij-perklorat,  $KClO_4$** . Zagrijava li se oprezno kalij-klorat na umjerenj temperaturi, disproporcionirat će se na sljedeći način:

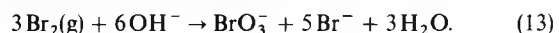


Iz dobivene smjese soli, kalij-perklorat izdvaja se na temelju slabije topljivosti u vodi. Može se dobiti, kao i kalij-klorat, iz otopine kalij-klorida i natrij-perklorata. Iz te otopine najprije kristalizira najslabije topljivi kalij-perklorat. Kalij-perklorat još je slabije topljiv u etil-alkoholu, pa se to svojstvo primjenjuje u kvantitativnom određivanju kalija.

Kalij-perklorat nije higroskopan te ne tvori ni hidrate niti amonijakate. Upotrebljava se u pirotehnici i industriji eksplo- ziva. U posljednje vrijeme kalij-perklorat sve više služi kao oksidacijsko sredstvo za čvrsta raketna goriva. Zbog toga se mnogo pažnje posvećuje istraživanju njegova termičkog raspada, koji počinje na 580°C bez taljenja:



**Kalij-bromid, KBr.** Premda se nešto kalij-bromida može naći u prirodnim nalazištima kalijevih spojeva, taj se spoj prven- stveno dobiva konverzijom broma. Brom se uvodi u vruću otopi- nu kalij-hidroksida ili kalij-karbonata i disproporcionira se na bromid i bromat:

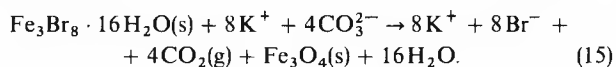


Iz smjese produkata veći se dio bromata uklanja kristalizaci-

jom. Ostatak se ispari do suha i zagrijava s ugljenom ili željezom. Pri tome se bromati reduciraju u bromide:



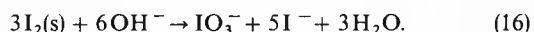
Kalij-bromid se može dobiti i na taj način da željezne strugotine reagiraju s vodenom otopinom broma. Nastaje mješoviti željezo(II)-bromid i željezo(III)-bromid, koji može kristalizirati kao hidrat sa 16 molekula vode,  $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Taj se bromid zatim zagrijava s malim suviškom 15%-tne otopine kalij-karbonata:



Talag  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se ukloni, a isparavanjem i hlađenjem otopine kristalizira KBr. Karakteristične fizičke veličine dane su u tabl. 2.

Kalij-bromid mnogo se upotrebljava u industriji fotografskog materijala za pripremu srebrobromidnih emulzija. To je ujedno i važan laboratorijski reagens, uobičajeni izvor broma za organske sinteze i klasični sedativ u medicini.

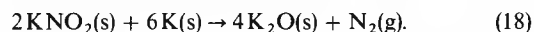
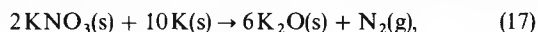
**Kalij-jodid**, KI, može se dobiti analognim postupcima kao i bromid. Najviše se primjenjuje disproporcioniranje joda u vrućim otopinama kalij-hidroksida:



Kako se kalij-jodid upotrebljava za jodiranje kuhinjske soli, izuzetna se pažnja mora posvetiti uklanjanju otrovnog kalij-jodata,  $\text{KIO}_3$ , iz smjese produkata. U tabl. 2 navedene su karakteristične fizičke veličine kalij-jodida.

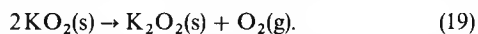
**Spojevi kalija s kisikom**,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$  i  $\text{KO}_3$ . Ti spojevi sadrže  $\text{K}^+$ -ion. Kako je stupanj oksidacije monoatomskeg kationa uvijek jednak efektivnom naboju kationa, to kalij ima stupanj oksidacije +1. Stupanj oksidacije kisika u tim je spojevima različit: -2 u  $\text{K}_2\text{O}$ , -1 u  $\text{K}_2\text{O}_2$ , -1/2 u  $\text{KO}_2$  i -1/3 u  $\text{KO}_3$ . Kalij se ubraja među najjača redukcijska sredstva, a i kisik je jako oksidacijsko sredstvo, pa bi se moglo očekivati da će u njihovoj međusobnoj reakciji uvijek nastati oksid, tj. da će se kisik reducirati do oksidacijskog stupnja -2. Međutim, kalij-oksidi,  $\text{K}_2\text{O}$ , teško nastaje izravnom spajanjem elemenata. Izgaranjem kalija u ograničenim količinama zraka nastaje kalij-peroksid,  $\text{K}_2\text{O}_2$ , a s dovoljno zraka kalij-superoksid,  $\text{KO}_2$ . Kalijev ion je velik, a nosi svega jedan naboj, pa je za razliku od zemnoalkalijskih metala, energija kristalne rešetke njegova oksida mala. Zato se izgaranjem kalija s kisikom ne oslobađa dovoljno energije da bi se prekinula vrlo jaka veza između kisikovih atoma u molekuli  $\text{O}_2$ . Zbog toga se kisik ne reducira potpuno već se u kristalnu rešetku spojeva s kisikom ugrađuje njegova molekula s jednim ili sa dva negativna naboja, tvoreći perokside i superokside.

**Kalij-oksidi**,  $\text{K}_2\text{O}$ , može se dobiti zagrižavanjem kalij-nitrata ili kalij-nitrita s elementarnim kalijem bez prisutnosti zraka:

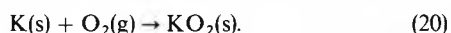


Kalij-oksidi ima izrazita bazna svojstva, te s vodom burno reagira dajući kalij-hidroksid.

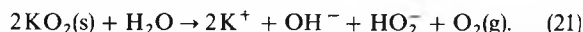
**Kalij-peroksid**,  $\text{K}_2\text{O}_2$ , nastaje brižljivo kontroliranom oksidacijom kalija s točno određenom količinom kisika. Međutim, na taj se način teško može dobiti čisti peroksid. Taj spoj može nastati i opreznom oksidacijom kalija otopljenog u amonijaku upotrebljavajući stehiometrijsku količinu kisika. Kalij-peroksid može se pripremiti i termičkim raspadom  $\text{KO}_2$  na oko 400°C:



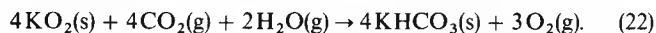
**Kalij-superoksid**,  $\text{KO}_2$ , nastaje izgaranjem kalija u suhom zraku ili kisiku:



Kalij-superoksid je narančastožuta tvar, koja kristalizira u tetragonskom sustavu, a kristalna rešetka sadrži  $\text{K}^+$  i  $\text{O}_2^-$  ione. Stabilan je samo u čvrstom agregatnom stanju. U vodenim otopinama disproporcionira se u peroksid i kisik:

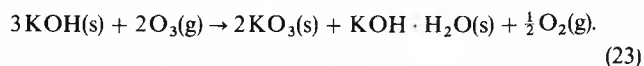


Hidroliza kalij-superoksida osnova je njegove važne industrijske upotrebe kao prikladnog izvora kisika u maskama za disanje. Te maske sadrže čvrsti  $\text{KO}_2$  i apsorpcijom izdahnutog zraka iz pluća oslobađaju kisik. Reakcija se može prikazati sljedećom jednadžbom:

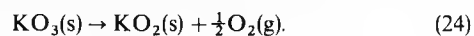


Takve maske za disanje upotrebljavaju se u svemirskim brodovima, bolnicama, podmornicama i sličnim mjestima gdje je lako dostupan izvor kisika za disanje vrlo koristan. Danas se u tu svrhu može upotrebljavati i jeftiniji  $\text{NaO}_2$ .

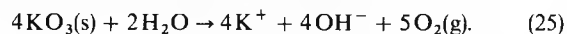
**Kalij-ozonid**,  $\text{KO}_3$ , nastaje u reakciji kalij-hidroksida s ozonom:



Ozonidi nisu stabilni ni u čvrstom agregatnom stanju i stajanjem se polako raspadaju na superokside i kisik:



Kalij-ozonid reagira s vodom vrlo burno:



U starijoj kemijskoj literaturi može se naići na formule  $\text{K}_4\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}_4$ . To su smjese opisanih spojeva kalija s kisikom, u kojima može biti prisutan i elementarni kalij. Tako je npr.  $\text{K}_4\text{O}$  kruta otopina metalnog kalija i  $\text{K}_2\text{O}$ , a  $\text{K}_2\text{O}_3$  smjesa kalij-peroksida i kalij-superoksida u omjeru 1:2.

**Kalij-hidroksid**, KOH. Ranije se kalij-hidroksid dobivao reakcijom kalijevih soli i hidroksida zemnoalkalijskih metala. Te su reakcije, međutim, povratne, pa se ni u jednoj od njih ne može dobiti čisti kalij-hidroksid. Gotovo cjelokupni kalij-hidroksid dobiva se danas elektrolizom zasićene otopine kalij-klorida u ćelijama koje su slične onima upotrijebljenim za dobivanje NaOH (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE4, str. 405). U ćelijama s dijafragmom dobiva se razrijeđena otopina lužine (oko 15% KOH), koja sadrži 10% KCl. Kalij-klorid je manje topljiv od hidroksida i uklanja se kristalizacijom. Taj način pročišćavanja kalij-hidroksida ograničen je topljivošću KCl u KOH, koja iznosi oko 1%. Elektroliza u ćelijama sa živom daje lužinu veće koncentracije (oko 45%), koja sadrži <0,01% KCl. Kako je kalij-amalgam osjetljiv na nečistoće, potrebno je otopinu KCl prije elektrolize temeljito pročititi.

Pored svojih prednosti elektroliza u amalgamskim ćelijama ima i velikih nedostataka zbog zagađivanja okoline živom. Iako potencijalna opasnost ostaje, zagađivanje živom može se određenim postupcima svesti na minimum. To, međutim, veoma povećava troškove proizvodnje s obzirom na postupak s ćelijama s dijafragmom. Zbog toga se nakon 1970. godine, kada je otprilike započela intenzivnija borba protiv zagađivanja okoline, sve rjeđe grade postrojenja za elektrolizu sa živim ćelijama.

U isto se vrijeme počeo razvijati novi postupak za elektrolizu alkalijskih halogenida. To je tzv. postupak s membranom. Bitni je dio uređaja visoko selektivna semipermeabilna membrana, koja propušta samo katione i odvaja anodni od katodnog prostora (v. *Klor*). Koncentrirana otopina kalijeve soli ulazi u anodni prostor. Na anodi se oksidira klor, a djelomično iskorištena solna otopina izlazi iz anodnog prostora na ponovno zasićivanje. Kation,  $\text{K}^+$ , iz anodnog prostora prolazi kroz membranu u katodni prostor, u koji pri dnu ulazi voda. Na katodi se reducira vodik, a u otopini se gomilaju  $\text{OH}^-$ -ioni, koji zajedno s pridošlim kationom izlaze iz katodnog dijela kao lužina, KOH.

Otopina kalij-hidroksida ubraja se među najjače baze u anorganskoj kemiji. Čvrsti KOH je vrlo stabilan i u temperaturnom području znatno iznad tališta, pa i isparava u obliku hidroksida.

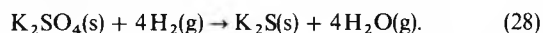
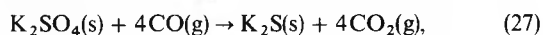
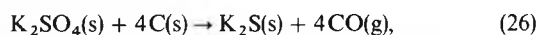
Otopina kalij-hidroksida može se skladištiti u čeličnim rezervoarima. Pri tome treba znati da otopine veće koncentracije na temperaturi koja se približava 100°C napadaju čelik. To je osobito važno kada se radi o otopinama velike koncentracije koje je potrebno zagrijavati da se ne skrutnu. U tak-

vim prilikama ili npr. u proizvodnji 90%-tne kalijeve lužine, potrebno je upotrebljavati rezervoare ili kotlove od nikla.

Najvećim se dijelom kalij-hidroksid upotrebljava kao 45...50%-tna otopina, mali dio se koncentrira do 61%, što odgovara dihidratu, a ostatak se koncentrira isparavanjem do 90...91%, što je već čvrsta tvar.

Veliki dio proizvedenog kalij-hidroksida upotrebljava se u kozmetičkoj industriji za dobivanje mekih sapuna. Pored toga, upotrebljava se kao elektrolit u alkalnim akumulatorima i za dobivanje drugih kalijevih spojeva.

**Kalij-sulfid**,  $K_2S$ . Kalij reagira sa sumporom slično kao i s kisikom, pa je ta reakcija gotovo isto tako burna. Čisti kalij-sulfid dobiva se u laboratorijskim količinama reakcijom stehiometrijskih količina sumpora i kalija otopljenog u tekućem amonijaku. Industrijske metode za dobivanje kalij-sulfida osnivaju se na redukciji kalij-sulfata ugljikom, ugljik(II)-oksidom ili vodikom:

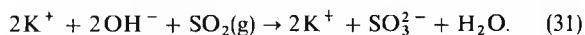
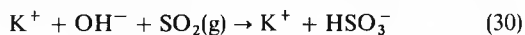


Te reakcije odvijaju se na temperaturama između 750 i 1000°C. Otopine kalij-sulfida veoma su hidrolizirane:

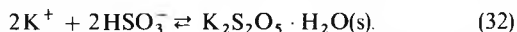


pa se iz vodenih otopina dodatkom alkohola mogu dobiti samo hidratizirani sulfidi,  $K_2S \cdot 2H_2O$  i  $K_2S \cdot 5H_2O$ . Kalij-sulfid upotrebljava se kao redukcijsko sredstvo i može se poput ostalih topljivih sulfida lako oksidirati u sulfat i u sulfat.

**Kalij-sulfat**,  $K_2SO_4$ , i **kalij-disulfat**,  $K_2S_2O_8$ . Oba se spoja dobivaju neutralizacijom kalij-hidroksida sumporastom (sulfitnom) kiselinom. Praktički se reakcija obavlja tako da se u otopinu hidroksida ili karbonata uvodi sumpor(IV)-oksid,  $SO_2$ :

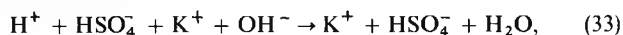


Iz vodene otopine sulfit kristalizira kao monohidrat ili dihidrat. Međutim, iz otopina hidrogensulfita kristalizira kalij-disulfat kao monohidrat:

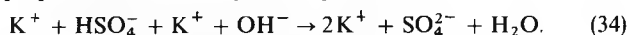


Kalij-sulfat i kalij-disulfat upotrebljavaju se u tekstilnoj industriji kao redukcijska sredstva i za dobivanje celuloze, zatim za konzerviranje hrane i u fotografiji.

**Kalij-sulfat**,  $K_2SO_4$ , i **kalij-hidrogensulfat**,  $KHSO_4$ . Kalij-sulfat može se dobiti na više načina. U laboratorijskom mjerilu najjednostavnija je neutralizacija sumporne (sulfatne) kiseline s KOH. Djelomičnom neutralizacijom nastaje hidrogensulfat:



a potpunom neutralizacijom kalij-sulfat:



Slično reagira i kalij-klorid sa sumpornom kiselinom:



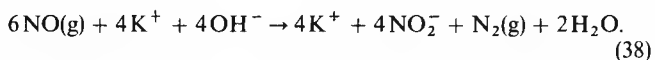
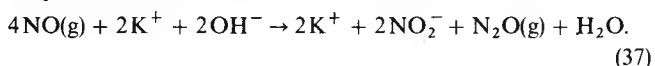
Za drugu, ravnotežnu reakciju potrebna je visoka temperatura, na kojoj je klorovodik vrlo korozivan, što zahtijeva primjenu posebnih materijala. Ta, a i ostale laboratorijske metode za dobivanje kalij-sulfata i kalij-hidrogensulfata preskupe su u industrijskom mjerilu. Mnogo je ekonomičnije iskorištavanje prirodnih izvora, koji sadrže kalij-sulfat ili kalijeve spojeve koji se mogu u njega prevesti. Velike količine kalij-sulfata nalaze se u smjesi s drugim mineralima. Poznata su velika nalazišta kod Strassfurta (DDR) i u New Mexico (SAD).

Najpoznatiji minerali, koji sadrže kalij-sulfat, jesu: langbeinit,  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ; šenit (Schönit),  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ; leonit,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ; polihalit,  $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$ ; singenit,  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , i glaserit,  $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ . Izdvajanje kalij-sulfata iz tih minerala ovisi

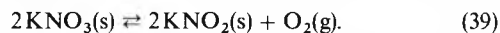
o topljivosti pojedinih sastojaka minerala. Ponekad je za odvajanje od  $CaSO_4$  dovoljno luženje topljivijeg  $K_2SO_4$  s vodom, a zatim kristalizacija topljivog  $K_2SO_4$  za odvajanje od relativno netopljivog  $CaSO_4$ . Često se, međutim, kalij-sulfat odvaja nakon parcijalne kristalizacije, kao što je opisano u preradbi langbeinita. Premda je interes za kalij-sulfat kao gnojivo ponešto opao nakon otkrića velikih nalazišta jeftinijeg kalij-klorida (Kanada, SSSR), on se upotrebljava i dalje kao gnojivo jer pojedine biljke, npr. duhan, ne podnose kloridni oblik kalijevih gnojiva.

Poznat je čitav niz dvostrukih sulfata kalija s metalima. Dvije serije dvostrukih sulfata od posebnog su interesa. To su šeniti opće formule  $M^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , gdje  $K^+$  stoji umjesto  $M^I$ , a  $M^{II}$  je kation sa dva pozitivna naboja:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Drugu seriju dvostrukih sulfata čine alaini opće formule  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , u kojoj je  $M^{III}$  ion sa tri pozitivna naboja:  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Tipični predstavnik te serije jest  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

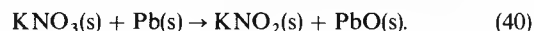
**Kalij-nitrit**,  $KNO_2$ , može se dobiti na različite načine. Jedan je od njih disproporcioniranje dušik(II)-oksida u otopini kalij-hidroksida:



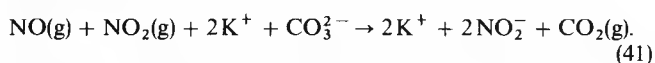
Povećanjem temperature reakcija (38) ubrzava se više od reakcije (37). Termičkim raspadom kalij-nitrata također nastaje kalij-nitrit:



Ako se kalij-nitrat zagrijava s nekim redukcijskim sredstvom koje veže kisik, ravnoteža se potpuno pomiče na desnu stranu:

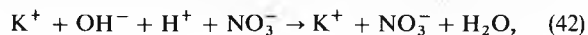


U industrijskom mjerilu kalij-nitrit dobiva se apsorpcijom smjese dušik(II)-oksida i dušik(IV)-oksida u otopini kalij-karbonata:



Kalij-nitrit upotrebljava se u sintezi organskih dušikovih spojeva, kao inhibitor korozije, za nitriranje metala i za konzerviranje mesa.

**Kalij-nitrat**,  $KNO_3$ . Najjednostavniji način za dobivanje kalij-nitrata jest neutralizacija dušične (nitratne) kiseline s KOH:

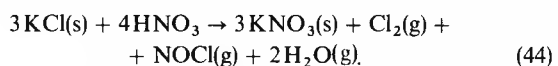


i isparavanje otopine do suha. Ako se dušik(IV)-oksid uvodi u otopinu kalij-hidroksida, nastaje smjesa kalij-nitrata i kalij-nitrita:

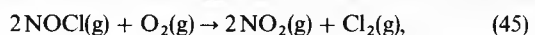


U toj se smjesi nitrit može pomoću kisika oksidirati u nitrat.

Nakon otkrića i početka iskorištavanja velikih prirodnih nalazišta čilske salitre razvio se postupak za dobivanje kalij-nitrata iz natrij-nitrata. Iz zasićene otopine, koja se pripremila otapanjem kalij-klorida i natrij-nitrata, prvo je kristalizirao natrij-klorid kao najmanje topljiva sol. Nakon njegova uklanjanja otopina se hladila i kristalizirao je kalij-nitrat. Taj je postupak danas uglavnom napušten. Suvremeni pogoni za proizvodnju amonijaka vrlo velikih kapaciteta toliko su smanjili cijenu  $HNO_3$ , da su ta kiselina ili amonij-nitrat danas glavni izvor nitrat-iona. Na taj su se način otvorile nove mogućnosti za dobivanje  $KNO_3$ . Sve se više upotrebljava postupak koji se temelji na reakciji koncentrirane  $HNO_3$  i KCl:

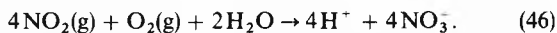


Pored kalij-nitrata u toj reakciji nastaju elementarni klor i nitrozil-klorid. U početku primjene tog postupka nitrozil-klorid se izdvajao kao korisni produkt, a sada se oksidira kisikom:





a dobiveni  $\text{NO}_2$  daje s vodom i kisikom dušičnu kiselinu:



Poput ostalih alkalijskih nitrata kalij-nitrat ima nisko talište ( $334^\circ\text{C}$ ). Daljim zagrijavanjem taline kalij-nitrat se na  $533^\circ\text{C}$  termički raspada. Prvi produkti termičkog raspada su kalij-nitrit i kisik. Na  $1000^\circ\text{C}$  kalij-nitrat počinje se raspadati na oksid, dušik i kisik, a na  $1200^\circ\text{C}$  raspad je potpun.

Smjese različitih alkalijskih nitrata imaju još niže talište. Smjesa od 40%  $\text{NaNO}_3$ , 7%  $\text{NaNO}_2$  i 53%  $\text{KNO}_3$  ima talište na  $142^\circ\text{C}$ , a stabilna je do  $600^\circ\text{C}$ . Taline takvih smjesa ili talina čistog  $\text{KNO}_3$  mogu se u temperaturnom području od taljenja do raspadanja upotrijebiti kao reakcijski medij za mnoge neoksidacijske reakcije ili kao tekućine za prijenos topline. Kalij-nitrat najviše se upotrebljava kao umjetno gnojivo jer sadržava dva bitna elementa za rast biljaka. Pored toga,  $\text{KNO}_3$  upotrebljava se u pirotehnici, u proizvodnji stakla, kao konzervans za hranu i kao eksploziv.

**Kalij-cijanid, KCN.** Kada je krajem prošlog stoljeća patentiran cijanidni postupak za ekstrakciju srebra i zlata iz rudeča s niskim sadržajem plemenitih metala, postala je interesantna industrijska proizvodnja KCN. Jedan od prvih postupaka za dobivanje cijanida sastojao se u zagrijavanju smjese  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  s ugljikom i amonijakom. Taj postupak je kasnije zamijenjen s amonijačnim postupkom, koji polazi od reakcije plinovitog amonijaka s talinom elementarnog kalija:



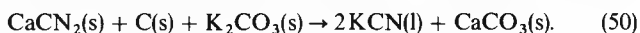
Talini kalij-amida dodaje se ugljik i pri  $600^\circ\text{C}$  nastaje talina kalij-cijanamida:



koja s daljom količinom ugljika na  $800^\circ\text{C}$  daje cijanid:



Interes za kalij-cijanid i natrij-cijanid povećao se nakon uvođenja postupka za elektrolitsko izlučivanje metala iz cijanidnih kupelji, a osobito nakon početka upotrebe cijanida za proizvodnju najlona. Tada je razvijen jeftiniji postupak, koji polazi od kalcij-cijanamida,  $\text{CaCN}_2$ :



Dalji, izvanredno snažan razvoj proizvodnje najlona i drugih polimera, npr. akrilnih estera, zahtijevao je još jeftiniji izvor cijanida. Tako su se počeli razvijati različiti postupci za proizvodnju cijanidne (cijanovodične) kiseline, HCN, umjesto njenih soli, što je drastično smanjilo proizvodnju KCN i NaCN.

**Fosfati kalija.** Kako je fosforna (fosfatna) kiselina,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , triprotonska kiselina, njenom postepenom neutralizacijom s kalij-hidroksidom dobivaju se tri niza soli: kalij-dihidrogenfosfat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , kalij-hidrogenfosfat,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  i kalij-fosfat,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Zagrijavanjem kalij-hidrogenfosfata na  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  nastaje kalij-pirofosfat,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Zakiseljavanjem njegove otopine na pH 4,5 i dodatkom alkohola taloži se kalij-dihidrogenpirofosfat,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

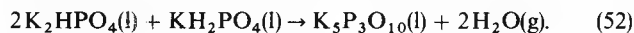
Pirofosfati su površinski aktivne tvari, koje se upotrebljavaju kao dodatak sapunima ili sintetskim detergentima povećavajući njihovu djelotvornost. Premda je cijena kalij-pirofosfata dvostruko veća od cijene natrij-pirofosfata, ipak se  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mnogo upotrebljava u industriji tekućih detergenata jer je dvadeset puta topljiviji od  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , a znatno manje podložan hidrolizi koja bi ga prevela u, za detergente nekorisni,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . U ukupnoj upotrebi kalijevih spojeva, osim umjetnih gnojiva, kalij-pirofosfat zauzima nakon KOH drugo mjesto.

Zagrijavanjem kalij-dihidrogenfosfata nastaju metafosfati opće formule  $(\text{KPO}_3)_n$ , u kojima  $n$  može varirati u vrlo širokom rasponu i ovisi o uvjetima dehidratacije:



Kao definirani spojevi poznati su kalij-trimetafosfat, koji sadrži tri  $\text{K}^+$ -iona i trimetafosfat-anion,  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ , te kalij-tetrametafosfat,  $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , koji se sastoji od četiri iona  $\text{K}^+$  i cikličkog aniona  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . Ovim spojevima sličan je i kalij-tripolifosfat,

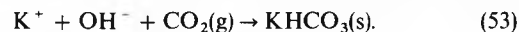
$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , koji nastaje zagrijavanjem smjese kalij-hidrogenfosfata i kalij-dihidrogenfosfata:



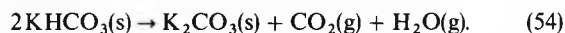
Upotrebljava se u industriji detergenata.

Djelovanjem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na KCl uz uklanjanje nastalog HCl pokušalo se dobiti kalij-fosfat. Međutim, tom reakcijom nastaju kalij-metafosfati nedefiniranog sastava, s molekulskom masom od  $10^4\text{--}10^6$ . Te metafosfate, bez obzira na njihovu netopljivost u vodi, biljke mogu primati, pa zbog toga nalaze upotrebu kao umjetna gnojiva.

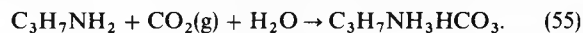
**Kalij-karbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , i kalij-hidrogenkarbonat,  $\text{KHCO}_3$ .** Uvođenjem ugljik(IV)-oksida,  $\text{CO}_2$ , u hladnu, koncentriranu otopinu kalij-hidroksida do zasićenja nastaje kalij-hidrogenkarbonat:



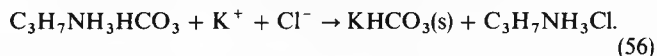
Njegovim zagrijavanjem dobiva se kalij-karbonat:



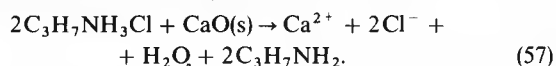
Kalij-karbonat je otprilike četiri puta topljiviji od kalij-hidrogenkarbonata i teško ga je dobiti iz vodenih otopina. Zato se u svim postupcima za dobivanje kalij-karbonata iz vodenih otopina najprije istaloži manje topljivi hidrogenkarbonat, koji onda zagrijavanjem prelazi u karbonat. Postoje i drugi postupci za dobivanje kalij-karbonata. Jedan od njih, sličan Solvayevom postupku za dobivanje natrij-karbonata (v. *Natrij*), temelji se na upotrebi nekog amina umjesto amonijaka. Tako npr. izopropilamin daje s vodom i  $\text{CO}_2$  izopropilamonij-hidrogenkarbonat:



Taj spoj reagira s kalij-kloridom dajući izopropilamonij-klorid i umjerenotopljivi kalij-hidrogenkarbonat:



Kristali  $\text{KHCO}_3$  uklanjaju se i prevode u  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a amin se regenerira dodatkom kalcij-hidroksida ili oksida:



Otprilike nešto-više od polovine proizvedenog kalij-karbonata troši se u proizvodnji stakla. Velike se količine troše za dobivanje ostalih kalijevih spojeva. Kalij-karbonat upotrebljava se za apsorpciju  $\text{CO}_2$  i smjese  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , iz koje se ti plinovi mogu regenerirati.

## PROIZVODNJA I POTROŠNJA KALIJA I NJEGOVIH SPOJEVA

Svjetska proizvodnja elementarnog kalija relativno je mala, oko 1600 puta manja od proizvodnje natrija. U 1970. godini u svijetu je proizvedeno oko 150 tona kalija, od čega oko 120 tona u SAD. Proizvodnja kalija dirigitirana je potrošnjom, što znači da se i potrošnja kalija u 1970. godini kretala u tim okvirima. Cijena elementarnog kalija ovisi uglavnom o kupljenoj količini, a ne o čistoći i iznosi između  $3\text{--}10$  \$/kg.

Rezerve topljivih kalijevih spojeva procjenjuju se u najvećim svjetskim nalazištima u količinama prikazanim u tablici 3. Premda nema pouzdanih podataka o rezervama u Solikamsku, smatra se da su to najveće rezerve karnalita u svijetu.

Tablica 3  
REZERVE TOPLJIVIH KALIJEVIH SPOJEVA U SVIJETU

Nalazište	Rezerve izražene kao $\text{K}_2\text{O}$ Gt
Solikamsk. SSSR	~21,5
Njemačka (ukupno)	17,5
Saskatchevan. Kanada	15,7
Mrtvo more	1,8
Francuska	0,315
Španjolska	0,27

Tablica 4

SVJETSKA POTROŠNJA KALIJEVIH SPOJEVA IZRAŽENIH KAO  $K_2O$ 

Godina	Potrošnja $K_2O$ Mt	Godina	Potrošnja $K_2O$ Mt
1947	1.6	1960	6.0
1950	2.2	1962	6.6
1952	3.0	1964	8.1
1955	3.9	1967	11
1958	5.5	1970	15

Svjetska potrošnja kalijevih spojeva, izraženih kao  $K_2O$ , pokazuje u poratnom razdoblju stalan porast (tabl. 4). To se očekuje i u narednim godinama, jer u svijetu još postoje goleme poljoprivredna područja bez intenzivne upotrebe umjetnih gnojiva.

Potrošnja kalijevih spojeva kao umjetnih gnojiva u Jugoslaviji pruža drugačiju sliku (v. *Gnojiva, umjetna*). U posljednjih desetak godina ta potrošnja gotovo stagnira, a povećat će se vjerojatno samo povećanjem obradivih površina.

Cijena kalijevih gnojiva držala se u razdoblju 1956—1966. godine u relativno stabilnim okvirima. Tako je npr. cijena kalij-klorida u SAD varirala između 35–40\$ po toni  $K_2O$ .

LIT.: K. Bock, R. Bock, Kaliindustrie, u djelu Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 9. Band. Urban & Schwarzenberg, München 1957. — M. Blum, J. M. Madaus, Potassium, J. J. Jacobs, Potassium compounds, u djelu R. E. Kirk, D. F. Othmer (edit.), Encyclopedia of chemical technology, vol. 16. Interscience, New York 1968. — T. P. Whaley, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium, u djelu Comprehensive inorganic chemistry, vol. 1. Pergamon Press, Oxford 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1973.

S. Lipanović

**KAPLJEVINE**, tvari u jednom od agregatnih stanja, u kojem lako mijenjaju svoj oblik (poprimaju oblik posude u kojoj se nalaze), ali praktički su nestlačive te stoga imaju stalni volumen. U dosadašnjim člancima TE (a zadržat će se i u budućim) upotrebljavala se tradicionalna podjela agregatnih stanja na plinovito, tekuće i čvrsto, pa su kapljevine nazivane tekućinama. Postoji i drugačija podjela (koja se upotrebljava u ovom članku): tvari su s obzirom na agregatno stanje razvrstane na *čvrste* i *tekuće (fluidne)*. Pod tekućim se podrazumijevaju *kapljevine* (tekućine u svakodnevnom smislu) i *plinovi*. Takva se podjela ponekad primjenjuje zbog mnogih sličnih pojava u kapljevinama i plinovima (nestalan oblik, tečenje itd.). Prema fizičkim se svojstvima kapljevine nalazi između plina i kristala (čvrste faze), te stoga kapljevine ima izvjesne sličnosti i s plinom i s kristalom (v. *Plinovi*; v. *Čvrsto stanje*, TE3, str. 128). Molekule se plina međusobno gibaju neovisno, energija plina je zbroj unutrašnje energije molekula i kinetičke energije molekula u gibanju, i to velikim dijelom energije translacijskog gibanja, međumolekularna potencijalna energija je zanemariva. Plin je lako stlačiv, volumen i oblik mu nisu postojani (plin ekspandira i zauzima cijeli raspoloživi mu prostor), a stanje je idealnog plina potpuni nered. Nasuprot tome, idealni kristal je potpuno sreden, translacijsko gibanje molekula je zanemarivo, molekule titraju oko ravnotežnih položaja, a intermolekularna potencijalna energija je veliki dio energije kristala. Među molekulama kristala vlada pravilni poredak kratkog (bliski poredak) i dugog dometa (daleki poredak), kristal je teško stlačiv, a stalan mu je i oblik i volumen. Među molekulama kapljevine vlada samo bliski poredak kratkog dometa i samo je djelomično ostvarena sredenost u strukturi. S obzirom na nepostojani oblik kapljevine nalikuju na plin, a s obzirom na stalni volumen i praktičku nestlačivost na kristal. Kapljevine sa svojstvima karakterističnim samo za kapljevitost stanje nazivaju se pravim kapljevinama, i o nekima od njihovih svojstava bit će još riječi (unutrašnji tlak, napetost površine, fluidnost ili žitkost i dr.). Posebno područje zauzimaju neki realni sustavi, kad se kapljevine razlikuju od pravih kapljevine, i po svojstvima se nalazi na graničnom području između dvaju agregatnih stanja. Mezo-

morfo i staklasto stanje stoji između kapljevine i kristala, a realni plin između kapljevine i idealnog plina. Pod čistim kapljevinama bit će razmotrene polarne i nepolarne kapljevine te soli i metali u rastaljenom stanju, dok kapljevitost smjese i otopine podliježu još zasebnim zakonitostima dvokomponentnih i višekomponentnih sustava (v. *Otopine*; v. *Elektrokemija*, TE4, str. 364). Zasebno će još biti spomenute i neke osobitosti kapljevine kao što je suprafluidnost.

**Međumolekularne sile u kapljevinama.** Svojstva kapljevine su posljedica djelovanja međumolekularnih sila, koje ovise o kemijskoj prirodi tvari i o fizikalnim uvjetima. Međumolekularna sila  $F$  može se prikazati kao negativni gradijent potencijalne energije  $E_p$ , tj.  $F = -\text{grad } E_p$ , a u radijalnoj simetriji  $F = -\partial E_p(r)/\partial r$ . Međumolekularne sile mogu biti privlačne (kohezijske), odnosno odbojne (repulzijske). Ako se iznos sile s porastom udaljenosti  $r$  među molekulama sporo smanjuje, sila je dalekog dometa, a ako se s porastom udaljenosti naglo smanjuje, sila je kratkog dometa. Međumolekularne, odnosno međuionske sile u kapljevinama ovise o strukturi i izvode se iz izraza za potencijalnu energiju  $E_p$ .

Potencijalna je energija u pojedinim slučajevima: a) u ionskoj kapljevinama

$$E_p = -K q_1 q_2 r^{-1}, \quad (1)$$

gdje su  $K$  konstanta proporcionalnosti u Coulombovu zakonu,  $q$  električni naboj,  $r$  udaljenost među ionima, a indeksi 1 i 2 odnose se na dva promatrana iona; b) među stalnim električnim dipolima polarnih molekula

$$E_p = -2\mu_1^2\mu_2^2(3kT)^{-1}r^{-6}, \quad (2)$$

gdje su  $\mu$  električni dipolni momenti,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  termodinamička temperatura; c) među molekulama kad stalni električni dipol inducira dipolni moment na drugoj molekuli

$$E_p = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)r^{-6}, \quad (3)$$

gdje su  $\alpha$  polarizabilnosti molekula; d) između iona i dipola koji je na molekuli inducirao taj ion

$$E_p = -C_p r^{-4}, \quad (4)$$

gdje je  $C_p$  konstanta; e) među atomima metala potencijalna je energija određena strukturom koju tvore pozitivni ioni metala s pokretljivim elektronima (elektronski plin) koji se nalaze oko jezgara (v. *Atom, Struktura metala*, TE1, str. 477); f) među neutralnim molekulama bez stalnog električnog dipolnog momenta (npr. argon) vladaju disperzijske interakcije (Londonove sile) koje se pripisuju trenutnoj polarizaciji molekula i trenutno induciranom dipolnom momentu susjedne molekule, pa je potencijalna energija za dva jednaka oscilatora

$$E_p = -\frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2r^{-6}, \quad (5)$$

a za dvije različite molekule

$$E_p = -\frac{3}{2}I_1I_2\alpha_1\alpha_2(I_1 + I_2)^{-1}r^{-6}, \quad (6)$$

gdje su:  $h$  Planckova konstanta,  $\nu_0$  karakteristična frekvencija oscilatora, a  $I$  prvi ionizacijski potencijali (ionizacijske energije) molekula; g) među molekulama zbog vodikove veze, o čemu će još biti riječi. U svim navedenim slučajevima pojavljuju se sile privlačenja, a sile koje nastaju u slučajevima b) do g) nazivaju se i van der Waalsovima silama.

Uz privlačne sile među molekulama djeluju i odbojne sile zbog energije prekrivanja (overlap energy) pozitivne jezgre i elektronskog oblaka jedne molekule s onima druge molekule, i proporcionalne su s potencijom međumolekularne udaljenosti  $r^{-n}$ , gdje eksponent  $n$  iznosi 9 do 12.

Ukupna potencijalna energija iznosi

$$E_p = -Ar^{-6} + Br^{-n}, \quad (7)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstantne. Prvi član izraza (7) jednak je energiji prema kojoj se određuje sila privlačenja, a drugi član prikazuje energiju koja dovodi do sile odbijanja. Odbojna je sila naročito izražena kad su međumolekularne udaljenosti male i to je uzrok praktičke nestlačivosti kapljevine.