



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Kalium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Reaktionen der Metalle (Kationen).

Wir fangen mit den Metallen der V. Gruppe an, weil die Kenntnis ihrer Reaktionen zum Verständnis der übrigen Gruppen nötig ist.

V. Gruppe: Alkalien.

Kalium, Natrium, Ammonium [Cäsium, Rubidium, Lithium].

Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von stark alkalisch reagierenden Hydroxyden, welche durch Glühen nicht von ihrem Hydratwasser befreit werden können. Die Oxyde R_2O lassen sich nur schwer rein gewinnen¹⁾ (durch sorgfältiges Erhitzen der Metalle an der Luft bilden sich wesentlich Peroxyde). Die Oxyde sind weiß, die Peroxyde gelblich gefärbt.

Die Ionen dieser Metalle sind farblos und einwertig; die Salze meist löslich in Wasser. Zur Bildung von Komplexionen sind die Alkalien, wohl wegen ihrer Größe und ihres symmetrischen Baues (Edelgasschale), nicht befähigt. Infolgedessen sind die Reaktionen der Alkaliionen sehr einfach.

Von den Salzen reagieren die Karbonate, die tertiären und sekundären Phosphate, die Cyanide, Borate, Sulfide, Silikate, Aluminate, Zinkate, Stannite, Stannate u. a. m. in der wässrigen Lösung alkalisch (Hydrolyse).

Zahlreiche Alkalisalze sind bei heller Rotglut merklich flüchtig. In der nichtleuchtenden Bunsenflamme dissoziieren die Salzdämpfe und erteilen der Flamme eine für das Kation charakteristische Färbung.

Kalium K. At.-Gew. = 39.10.

Ordnungszahl 19; Dichte 0.87; Atomvolumen 45.36 (20° C); Schmelzpunkt 62.3°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2.92.

Vorkommen: Als Sylvit KCl , regulär, und Karnallit $Mg(H_2O)_6Cl_2 \cdot KCl$, rhombisch, in den Abraumsalzen von Staßfurt neben Steinsalz und Anhydrit. Als Salpeter KNO_3 , in rhombischen Prismen. Ferner in vielen Silikaten, unter denen der Kalifeldspat (Adular, Orthoklas) $6 SiO_2(AlO_2)_2 K_2$ und der Muskovit (Kaliglimmer) $2 SiO_2(AlO_2)_2 \frac{2}{3} K \frac{4}{3} H$, beide monoklin, die wichtigsten sind. In den Pflanzen als organische Salze, die beim Veraschen in Kaliumkarbonat (Pottasche) übergehen. Als wesent-

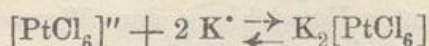
¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, S. 269 und 1904, I, S. 553.

licher Bestandteil des Protoplasmas. Eine wichtige Rolle spielt das Kaliumion bei der Muskelreaktion als Antagonist des Natriums.

Reaktionen auf nassem Wege.

Zum Nachweis des Kaliums dienen im wesentlichen große, meist mehrwertige Anionen von komplexem Bau, welche mit dem Kaliumion charakteristische, schwerlösliche Niederschläge bilden.

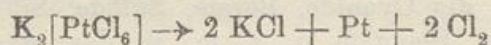
1. Platinchlorwasserstoffsäure ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$)¹⁾ gibt in konzentrierten Lösungen eine gelbe kristallinische Fällung:



welche aus kleinen regulären Oktaedern besteht (mit der Lupe deutlich sichtbar). Ist die Kaliumlösung unter 0.1n, so entsteht die Fällung nicht sofort, reibt man aber die Gefäßwände mit einem Glasstab, so wird die Bildung des Niederschlages beschleunigt.

Dies ist immer der Fall, wenn sich kristallinische Niederschläge bilden. Die Lösung ist vor dem Ausscheiden des Niederschlages erheblich übersättigt und dieser wird durch den mechanischen Effekt des Reibens zur Ausscheidung gebracht.

Charakteristisch ist das Verhalten des Kaliumchloroplatinats beim Glühen; es zerfällt dabei in Chlor, Platin und Chlorkalium:



Behandelt man das Glühprodukt mit Wasser und filtriert vom Platin ab, so gibt das Filtrat mit Platinchlorwasserstoffsäure von neuem den gelben kristallinischen Niederschlag von $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (Unterschied von Ammoniumchloroplatinat).

Löslichkeit des Kaliumchloroplatinats in Wasser.

100 Teile Wasser lösen bei:

Temperatur	g K_2PtCl_6	Temperatur	g K_2PtCl_6
0	0.70	40	1.77
10	0.89	60	2.53
20	1.09	80	3.60
30	1.38	100	5.03

¹⁾ Platinchlorid (PtCl_4) gibt mit Kaliumsalzen keine Fällung. Nach sehr langem Stehen aber lagert sich an dieses KCl, wodurch $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ entsteht, welches sich dann abscheidet. Das Reagens, die Platinchlorwasser-

In einer gesättigten KCl-Lösung ist es ebenso wie in 80% Alkohol so gut wie unlöslich.

Zu dieser Reaktion verwendet man am besten das Chlorid. Kaliumjodid, mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, färbt sich intensiv braunrot, indem sich das lösliche Salz $K_2[PtJ_6]$ ¹⁾ bildet:

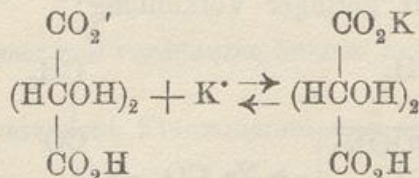


es entsteht aus mäßig konzentrierten Lösungen keine Fällung.

Ebensowenig wird Kaliumcyanid durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, weil sich lösliche, komplexe Platincy anverbindungen bilden.

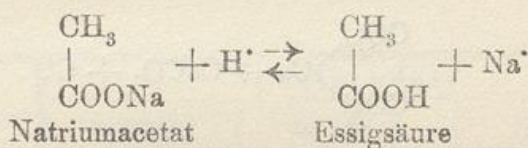
Falls Jodid oder Cyanid vorliegen, verwandelt man sie in Chlorid und prüft erst dann mit Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium.²⁾

2. Weinsäure ($C_4H_6O_6$) oder besser Hydrotartration erzeugt, in nicht zu verdünnten neutralen Lösungen, eine weiße kristallinische Fällung von Kaliumhydrotartrat (rhombisch, hemiedrisch).



Das Kaliumhydrotartrat ist in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure und Wasser sehr viel schwerer löslich; 100 Teile Wasser lösen bei 10° C 0.425 g Salz, ebensoviel 96% iger Alkohol nur 1.6 mg.

Einen störenden Überschuß von H' stumpft man zweckmäßig durch Zusatz von Natriumacetat ab, wobei die wenig dissoziierte Essigsäure gebildet wird:



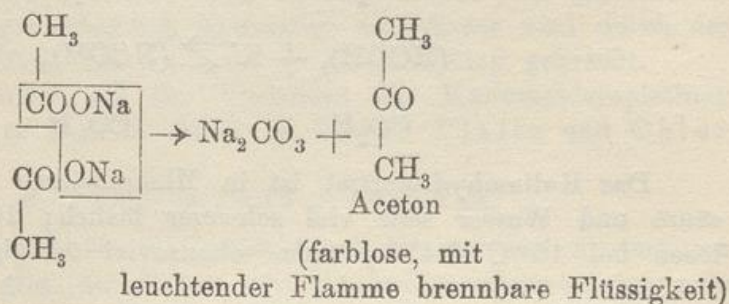
stoffsäure, ist eine zweibasische Säure, welche erhalten wird durch Lösen von Platin in Königswasser. Man bereitet die Lösung so, daß 10 g Platin auf 100 ccm Lösung kommen, also durch Lösen von $26.55 g [PtCl_6] H_2 + 6 H_2 O$ zu 100 ccm in Wasser.

¹⁾ H. Topsöe, Jahresbericht 1870, S. 389.

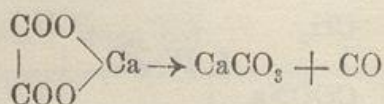
²⁾ Alkalijodide verwandelt man am besten in Chloride, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung so lange tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis die durch längeres Kochen farblos gewordene Lösung auf erneuten Chlorzusatz sich nicht mehr gelb färbt. Alkalicyanide verwandelt man in Chloride durch Verdampfen derselben unter gut ziehender Kapelle mit verdünnter Salzsäure.

Die optimale Azidität der Lösung beträgt $p_H = 3.4-3.6$ (Umschlagpunkt von Methylorange). Reiben der Gefäßwände beschleunigt die Bildung des Niederschlages. In neutraler Lösung bildet sich das leichtlösliche neutrale Tartrat mit dem Ion $(CHOH)_2(CO_2)''$.

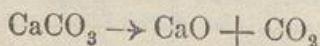
Beim Glühen des Kaliumhydrotartrats entwickeln sich empyreumatische Dämpfe (Geruch von verbranntem Zucker) und es hinterbleibt schließlich Kohle und Kaliumkarbonat. Die Masse, mit Salzsäure übergossen, braust stark auf. Dies ist nicht bloß die Eigenschaft des Kaliumtartrats, sondern aller Salze der organischen Säuren; sie hinterlassen beim Glühen Karbonat, und wenn die organische Säure eine nichtflüchtige ist, so tritt auch starke Verkohlung ein; im anderen Falle ist die Verkohlung nur gering oder sie fehlt ganz. Nicht immer bleibt das Karbonat hierbei unverändert, häufig zerfällt es in Kohlendioxyd und Oxyd, oder wenn letzteres reduzierbar ist, bleibt neben Kohle das Metall zurück. So gibt das Natriumacetat Natriumkarbonat und Aceton mit nur geringer Verkohlung:



Das Calciumoxalat gibt bei schwachem Glühen Calciumkarbonat und mit blauer Flamme brennbares Kohlenoxyd:



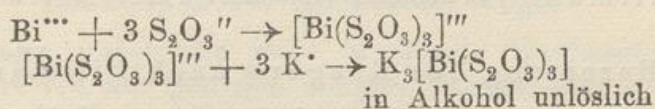
Bei starkem Glühen zerfällt das Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Calciumoxyd (Kalk):



Silber-, Blei- und Eisentartrat und viele andere Tartrate hinterlassen Kohle und Metall.

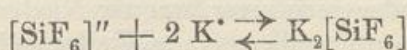
3. Wismutnatriumthiosulfat (Carnots Reaktion). Versetzt man einen Tropfen einer frisch bereiteten 0.5-n Wismutnitratlösung mit 2—3 Tropfen einer halbnormalen Natriumthiosulfatlösung, hierauf

mit 5—10 *ccm* absolutem Alkohol (eine etwa entstehende Trübung bringt man durch sorgfältigen Wasserzusatz wieder in Lösung) und dann mit etwas Kaliumsalzlösung, so resultiert eine gelbe Fällung von Kaliumwismutthiosulfat, die leicht kristallinisch erhalten werden kann:



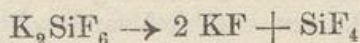
Das entsprechende Natriumsalz ist in Alkohol löslich. Bei Gegenwart von Ammonsalzen bleibt die Reaktion infolge der vermehrten Hydrolyse aus.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6), in großem Überschuß einer Kaliumsalzlösung zugesetzt, fällt gallertartiges Kieselfluorkalium:

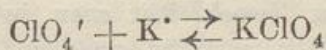


schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in 50%igem Alkohol.

Beim Glühen entweicht Fluorsilicium und es hinterbleibt Fluorkalium.



5. Perchlorsäure (HClO_4) fällt weißes kristallinisches Kaliumperchlorat:

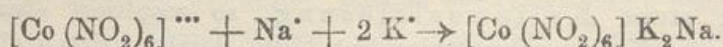


Über die Löslichkeit des Niederschlages orientiert folgende Tabelle:¹⁾

Temperatur	Löslichkeit		
	in 100 g H_2O	in 100 g 50 Vol. % Alkohol	in 100 g 75 Vol. % Alkohol
0° C	0.7		
25° C	2.023	0.783	0.312
40° C	3.580	1.402	0.545
100° C	18.2		

¹⁾ Vgl. R. Flatt, Diss. Zürich (1923).

6. Natriumkobaltinitrit ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$) fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung gelbes kristallinisches Kaliumnatriumkobaltinitrit:



Diese Reaktion, welche zuerst von de Koninck¹⁾ empfohlen und später von E. Biilmann²⁾ bedeutend verbessert wurde, ist sehr empfindlich.

Bereitung des Reagens nach Biilmann.

Man löst 150 g Natriumnitrit in 150 ccm heißem Wasser auf und läßt die Lösung bis auf ca. 40° abkühlen, wobei sich Kristalle von Natriumnitrit ausscheiden. Nun setzt man 50 g kristallisiertes Kobaltnitrat und, unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen, 50 ccm 50%ige Essigsäure hinzu und schüttelt kräftig. Jetzt leitet man in raschem Tempo eine halbe Stunde lang Luft durch die Flüssigkeit und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, ruhig stehen, wobei sich ein größerer oder geringerer brauner Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit (herrührend von einem Kaliumgehalt des verwendeten Natriumnitrits) ausscheidet und zu Boden setzt. Hierauf hebert man die klare Flüssigkeit ab³⁾ und versetzt die ca. 250 ccm betragende Lösung nach und nach mit 208 ccm 96%igem Alkohol, wodurch das Natriumkobaltinitrit größtenteils ausgefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag filtriert, trocken gesaugt, dann viermal mit je 25 ccm Alkohol und schließlich zweimal mit je 25 ccm Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Salz ist nicht ganz rein, kann aber sehr gut so als Reagens auf Kalium verwendet werden. Besser ist es, das Salz noch zu reinigen. Zu diesem Zweck löst man je 10 g des Salzes in 15 ccm Wasser und fällt mit 34 ccm 96%igem Alkohol, läßt mehrere Stunden stehen, filtriert, wäscht und trocknet wie oben angegeben. Das so erhaltene Salz hält sich im trockenen Zustand unbegrenzt lange, in Lösung soll es sich nach und nach zersetzen; man bereitet daher die Lösung am besten unmittelbar vor dem Gebrauch, und zwar durch Lösen von 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß, auch bei Gegenwart von viel Natrium; so gaben nach Biilmann 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung + 10 ccm $\frac{2}{1}$ normaler NaCl-Lösung und 4 ccm des rohen Reagens sofort die gelbe Kaliumfällung, während 0.05 ccm $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung bei Gegenwart derselben Menge Chlornatrium nach $\frac{1}{2}$ Stunde und 0.025 ccm $\frac{1}{10}$ KCl-Lösung nach 12 Stunden reagierten. Bei Anwendung des gereinigten Salzes lassen sich noch viel kleinere Mengen, z. B. 0.00093 mg Kalium neben

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 20 (1881), S. 390.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 39 (1900), S. 284.

³⁾ Sollte die Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so filtriert man sie.

4000 Äquivalenten Natrium, nachweisen; die Reaktion ist also ebenso empfindlich wie die spektralanalytische (vgl. unten). Da Ammoniumsalze auch eine ähnliche Fällung geben, so müssen diese vor der Prüfung auf Kalium durch schwaches Glühen entfernt werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Kaliumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme violett. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Natrium wird die violette Kaliumflamme durch die gelbe Natriumflamme völlig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas oder noch besser durch eine verdünnte Lösung von Methylviolett¹⁾, so gelangen nur die rosa-violetten Strahlen des Kaliums hindurch, während die gelben Natriumstrahlen völlig absorbiert werden. Kaliumhaltige Silikate geben die Färbung nach Betupfen mit Flußsäure.

Flammenspektrum. Kaliumsalze geben ein charakteristisches Flammenspektrum, bestehend aus den folgenden Doppellinien der Hauptserie des Linienspektrums: im Rot 769·9 $\mu\mu$ und 766·5 $\mu\mu$; im äußeren Violett die schwachen Linien 404·7 und 404·4 und im Ultraviolett 344·7 und 344·6. Bei schwacher Dispersion wird schon die erste der Doppellinien nicht mehr aufgelöst und erscheint dann wie die übrigen Doublets als einzelne Linie. Bei höherer Temperatur (Flamme eines guten Teclubrenners, Sauerstoffgebläse oder Lichtbogen) erscheinen auch schwach die folgenden Linien aus der zweiten Nebenserie, im Gelb 580·2, 578·2; im Grün 534·0 und 495·6 (siehe Spektraltafel).

Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises ist bei reinen Kaliumsalzen sehr groß, wird aber durch Anwesenheit von Natrium erheblich vermindert. Gooch und Hart²⁾ konnten bei einer Spaltweite von 0·18 mm 0·00133 mg Kalium als KCl in 0·02 ccm Wasser nachweisen und bei einer Spaltweite von 0·23 mm, 0·001 mg Kalium noch erkennen. Bei Gegenwart der 100fachen Natriummenge verschwand aber die Kaliumlinie, wenn beide Linien (die des Kaliums und Natriums) im Gesichtsfelde liegen. Durch Abblendung der Natriumlinie läßt sich die Empfindlichkeit der K-Reaktion erheblich steigern.

Natrium Na. At.-Gew. = 23·00.

Ordnungszahl 11; Dichte 0·97; Atomvolumen 23·70 (20° C); Schmelzpunkt 97·5°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2·71.

Vorkommen. Das Natrium findet sich außerordentlich verbreitet in der Natur. Sein wichtigstes Vorkommen ist das Chlor-

¹⁾ J. Meyer, *Helv. Ch. A.* VIII, 146 (1925).

²⁾ *Zeitschr. f. anal. Ch.* 36 (1897), S. 390.