V. Gruppe der Metalle der Alkalien Na, K, (Li) [NH_4].

Die Metalle der Alkalien sind alle silberweiße Leichtmetalle (Dichte: Li 0,59; Na 0,97; K 0,86), von großer, mit dem Atomgewicht ansteigender Neigung zum Übergang in den Jonenzustand, daher *schon aus Wasser* den Wasserstoff unter Bildung von Hydroxyden MOH verdrängend.

Die Metalle der Alkalien sind sämtlich *einwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

NaOH	NaCl	$SO_2{}^{ONa}_{ONa}$
Natriumhydroxyd.	Natriumchlorid.	Natriumsulfat. „Glaubersalz"

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems (siehe Anhang). Ihre analytischen Reaktionen sind wenig zahlreich.

Salze der Alkalimetalle in der Heilkunde: Natrium- bzw. Kaliumsalze der verschiedensten Säuren werden ständig in großem Umfang in der Heilkunde *innerlich* verwendet, aber in den meisten Fällen ist es *nicht das Alkalimetall*, sondern das in den Salzen vorhandene *Säurejon*, dem die spezifische Heilwirkung zukommt.

Die Wirkung des *Natriumchlorids*, NaCl (Natrium chloratum), das umfangreiche *innerliche* Anwendung findet — man denke nur an die zahlreichen kochsalzführenden natürlichen Mineralquellen —, ebenso die des *Natriumsulfats*, SO_4Na_2, in künstlichem Präparat (Natrium sulfuricum) und in natürlichen Glaubersalzwässern, ist auch weniger eine spezifische, als vielmehr eine, auf osmotische Änderungen in den Körpersäften hinauslaufende, allgemeine „Salzwirkung". So beruht z. B. die abführende Wirkung des Natriumsulfats, SO_4Na_2 (und ebenso des SO_4Mg), in erster Linie auf der schweren Resorbierbarkeit dieser Salze durch die Darmschleimhaut. Infolgedessen halten sie das zu ihrer Lösung erforderliche Wasser im Darm zurück, so daß der Darminhalt flüssig abgeht.

Natrium. Na. 23,0.

Vorkommen. Sehr verbreitet. Silikate: *Feldspate* u. a. *Kryolith* $3\,NaF \cdot AlF_3$. *Steinsalz, Seesalz* NaCl. *Chilesalpeter* $NaNO_3$. *Borax* $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ u. a. m.

Versuchsmaterial: *Natriumchlorid* (*Kochsalz*), NaCl.

Reaktionen auf Natrium.

143 *1. Man versetze eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumchlorid mit einer Lösung von *Kaliumpyroantimoniat*; *es entsteht*, besonders beim Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Glasstab, eine *kristallinische* schwere, weiße Fällung von *Natriumpyroantimoniat*, $Sb_2O_7H_2Na_2$.

$$Sb_2O_7H_2K_2 + 2\,NaCl = \underbrace{Sb_2O_7H_2Na_2}_{\text{Niederschlag}} + 2\,KCl.$$

Die Reaktion tritt eindeutig nur ein in neutralen oder mit KOH schwach alkalisch gemachten Lösungen; in *sauren* Lösungen fällt, auch bei Abwesenheit von Natriumverbindungen, weiße *amorphe* Antimonsäure.

Ebenso treten Fällungen ein, wenn *andere* Metalle als Alkalien vorhanden sind; eine derartig auf Natrium zu prüfende Flüssigkeit muß daher vorher *von allen Metallen mit Ausnahme der Alkalimetalle befreit* worden sein.

Die richtige Ausführung der Reaktion bereitet überhaupt einige Schwierigkeiten, insonderheit ist auf die Darstellung einer brauchbaren *Kaliumpyroantimoniatlösung* sorgfältig zu achten. Man erhitze zu diesem Zweck *einige Dezigramme* Kaliumpyroantimoniat mit etwa 15 cc Wasser und einigen Tropfen einer konzentrierten *Kalilauge* (nicht NaOH) kurze Zeit zum Sieden. Die Lösung, in der noch festes Salz verblieben sein muß, wird durch Einstellen in Wasser *völlig abgekühlt* und *klar abfiltriert*.

Am besten führt man die Reaktion in einem auf eine schwarze Unterlage gestellten Uhrglas aus. Das ausfallende Natriumsalz setzt sich *fest kristallinisch an*, bzw. fühlt sich mit dem Glasstabe *sandig* an. *Nur wenn man dies erzielt, ist der Ausfall der Reaktion für die Anwesenheit von Natrium beweisend.*

2. Man führe eine Probe festes Natriumchlorid am Platindraht 14
in die äußere Flamme eines Bunsenbrenners. Die Flamme färbt sich intensiv gelb.

Im Spektroskop zeigt die Natriumflamme eine einzige scharf begrenzte Linie im gelben Teile des Spektrums. Dieser Nachweis des Natriums ist die schärfste analytische Reaktion, welche wir besitzen. Bei genügender Sorgfalt läßt sich auf diese Weise der dreimillionste Teil eines Milligramms Natrium noch nachweisen.

Diese große Empfindlichkeit der Reaktion hat ihre Nachteile. Denn man findet deswegen mit ihr überall Natrium, da es überall in diesen entfernten Spuren vorhanden ist. Für die gewöhnliche Analyse ist die Flammenreaktion daher nicht brauchbar und man muß sich schon an die Reaktion 143 halten.

Kalium. K. 39,1.

Vorkommen. In Silikaten, im *Kalifeldspat* (*Orthoklas*) $KAlSi_3O_8$ u. a. In Staßfurter Abraumsalzen als *Sylvin* KCl; *Karnallit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; *Kainit* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$ u. a.

Reaktionen auf Kalium.

Versuchsmaterial: *Kaliumnitrat* (*Kalisalpeter*), NO_3K.

Man versetze ein wenig der nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumnitrats mit

145 *1. einer gesättigten Lösung von *Natriumbitartrat*, $C_4H_4O_6{}^{H}_{Na}$; es entsteht durch einfachen Umsatz ein weißer kristallinischer Niederschlag von *Kaliumbitartrat*, $C_4H_4O_6{}^{H}_{K}$ (Weinstein, saures weinsaures Kalium).

$$C_4H_5O_6Na + KCl = C_4H_5O_6K + NaCl.$$
$$C_4H_4O_6H' + K^{\cdot} = C_4H_4O_6HK.$$

Die Natriumbitartratlösung stellt man sich so her, daß man etwa 10 cc einer mäßig konzentrierten Weinsäurelösung in zwei Probierzylinder zu gleichen Volumteilen verteilt, den einen Teil mit Natronlauge völlig neutralisiert, d. h. so lange damit versetzt, bis ein völlig eingeworfenes Stückchen Lackmuspapier in Blau umschlägt und alsdann den nicht neutralisierten Teil der Weinsäurelösung hinzufügt.

$$C_4H_4O_6{}^{Na}_{Na} + C_4H_4O_6{}^{H}_{H} = 2\,C_4H_4O_6{}^{H}_{Na}.$$

146 *2. einer wässerigen Lösung von *Überchlorsäure*, Perchlorsäure, ClO_4H, *im Überschuß*. Es entsteht, auch in recht verdünnten Lösungen von Kaliumsalzen, ein weißer kristallinischer Niederschlag von sehr schwerlöslichem *Kaliumperchlorat*.

$$ClO_4H + KCl = ClO_4K + HCl.$$
$$ClO_4' + K^{\cdot} = ClO_4K.$$

147 3. Man führe eine Probe festen Salpeter, NO_3K, am „*reinglühenden*" Platindraht in die Bunsenflamme. Die Flamme färbt sich *violett*.

Ist gleichzeitig zufällig etwas Natrium vorhanden, so verdeckt die intensive gelbe Färbung des Natriums die Farbe der Kaliumflamme. Man betrachte in diesem Falle die Flamme durch ein *blaues Glas* (Kobaltglas). Die gelbe Färbung verschwindet und die Flamme erscheint intensiv *rot*.

Im Spektroskop zeigt die Kaliumflamme zwei Linien, eine im roten, eine im indigoblauen Teile des Spektrums. Der Nachweis des Kaliums ist weniger scharf als der des Natriums; im günstigsten Falle läßt sich ein tausendstel Milligramm Kalium eben noch erkennen.

148 **Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge.**

In (146) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Kaliums durch Perchlorsäure mittels eines Überschusses von Perchlorsäure zu vollziehen. In der Tat wird hierdurch die Löslichkeit des praktisch durchaus nicht unlöslichen Kaliumperchlorats (100 g Wasser lösen bei 0° 0,07 g, bei 15° 1,54 g ClO_4K) *wesentlich vermindert*. Dadurch

wird die Reaktion verfeinert und erst analytisch brauchbar gemacht. Man überzeuge sich hiervon durch die Anstellung nachfolgenden Versuches:

Aus etwa 3 g Salpeter fälle man kalt mittels überschüssiger Überchlorsäure Kaliumperchlorat. Nach einer Viertelstunde wird das abgeschiedene Salz abfiltriert und so lange gewaschen, jedesmal mit *kleinen Mengen* Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert.

Alsdann bringt man den Filterinhalt in ein Kölbchen, übergießt ihn mit 25 cc Wasser, verkorkt das Kölbchen und läßt das Ganze *unter häufigem* Umschütteln einige Stunden lang stehen. Man filtriert die Flüssigkeit ab und versetzt das klare, eine bei der herrschenden Temperatur gesättigte Lösung von ClO_4K darstellende Filtrat mit Überchlorsäure. Es wird eine *Abscheidung von Kaliumperchlorat* eintreten.

Die Erklärung für diese an und für sich sehr merkwürdige Erscheinung geben uns wiederum, wie in (137), die Sätze vom chemischen Gleichgewicht (105). In der gesättigten Lösung des ClO_4K ist dieses als Neutralsalz sehr weit in seine Jonen zerfallen (53) und nur zum kleinsten Teil als unzerfallene Molekel vorhanden. In der Lösung besteht somit das Gleichgewicht

$$\underset{a}{K^{\cdot}} + \underset{b}{ClO_4'} \rightleftharpoons \underset{c}{ClO_4K}$$

mit den Konzentrationen a, b, c der einzelnen Bestandteile, und weiter nach dem Massenwirkungsgesetz (105) zwischen den betreffenden Konzentrationen die Beziehung

$$a \cdot b = c\,K. \qquad (\alpha)$$

Da c, der Gehalt an unzerfallenem Salz in der Volumeneinheit, sehr *klein* ist, und außerdem, der konstanten Löslichkeit des Salzes entsprechend, als *konstant* (für eine bestimmte Temperatur) angesehen werden kann, so kann Gl. (α) ersetzt werden durch

$$a \cdot b = K', \qquad (\beta)$$

wo die neue Konstante $K' = c \cdot K$ ist.

In Worten: in einer solchen *gesättigten* Salzlösung ist bei bestimmter Temperatur das Produkt der *Jonenkonzentrationen eine Konstante.*

Dieses Produkt bezeichnet man auch kurz als „*Löslichkeitsprodukt*". Man kann also sagen: *In jeder gesättigten Lösung eines Salzes hat bei bestimmter Temperatur das Löslichkeitsprodukt einen bestimmten, sich unter allen Umständen gleichbleibenden Wert.*

Kommt nun zu dieser Lösung neues ClO_4' Jon in Form der nachher zugesetzten Überchlorsäurelösung hinzu, so erhöht sich dadurch die Konzentration b, etwa auf $b + b'$. Damit nun der Wert der Konstanten K' unverändert bestehen bleiben kann, muß gelten:

$$a' \cdot (b + b') = K', \qquad (\gamma)$$

wo aber jetzt a′ bedeutend kleiner sein muß als a. In Worten: die Konzentration des *Kaliumjons* muß stark *abnehmen*, und dies kann nur dadurch geschehen, daß aus der gesättigten Lösung *festes Kaliumperchlorat* sich *ausscheidet*. —

Dieses gilt natürlich nicht nur für den betrachteten speziellen Fall. Bereits in (16) wurde vorgeschrieben, die Fällung des Bleisulfats mit einem Überschuß von Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Nur dadurch wird nämlich die Löslichkeit des an und für sich in Wasser etwas löslichen Bleisulfats so verringert, daß auch kleine Bleimengen durch die Reaktion noch ausgeschieden, d. h. nachweisbar werden. Und so in vielen anderen Fällen.

Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Niederschlags wird verringert, wenn der Fällungsflüssigkeit ein Überschuß desjenigen Jons zugeführt wird, das die Fällung bewirkt.

Hieraus ergibt sich dann die praktische Regel — die allerdings meist schon ohne weiteres befolgt wird —, alle *Fällungen* in der Analyse mit einem *Überschuß des Fällungsmittels* zu vollziehen. Je größer dieser Überschuß, desto geringer wird im allgemeinen die Löslichkeit des Niederschlags. In der analytischen Praxis genügt jedoch für gewöhnlich bereits ein *geringer Überschuß*. Denn alle zu analytischen Reaktionen überhaupt brauchbaren Niederschläge müssen von vornherein schon sehr schwerlöslich sein. Sie besitzen also auch ein absolut nur sehr kleines Löslichkeitsprodukt, und ein *geringfügiger* Zusatz desselben Jons muß, wie sich aus obigen Gleichungen leicht ergibt, in diesem Falle schon eine *weitgehende Löslichkeitsverminderung* hervorrufen.

Eine Ausnahme erleidet obiger Satz und die daraus abgeleitete Regel allerdings, wenn der Überschuß des Fällungsmittels mit dem gefällten Niederschlag eine *neue komplexe, löslichere* Verbindung einzugehen vermag. Dann bewirkt der Überschuß gerade das Gegenteil, nämlich eine Löslichkeits*vermehrung* des Niederschlags. Auch solche Fälle kommen vor, und man muß sie genau kennen und diese Sachlage berücksichtigen, um besonders in der *quantitativen Analyse* brauchbare Resultate zu erlangen.

Bei der ganzen „*Löslichkeitsverminderung schwerlöslicher Niederschläge*" durch Zusätze handelt es sich aber immer nur um Zusätze der *gleichen Jonenart*, wie sie im Niederschlage vorkommt. Ein Zusatz *fremder*, also andere Jonen enthaltender Salze, in unserem Beispiele etwa von Natriumnitrat zur Kaliumperchloratfällung, hat *keinen Einfluß* und kann nach obigen Darlegungen auch keinen haben.

Ammonium. NH_4. 18,0.

Die Verbindungen des Ammoniums zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle, insonderheit des Kaliums, und sollen daher im Anschlusse an diese behandelt werden.

Charakteristisch für alle Ammoniumsalze ist die leichte Verflüchtigung und Zersetzung derselben in der Hitze. Die Ammoniumsalze

und flüchtigen Säuren sublimieren beim Glühen meist ohne äußerlich wahrnehmbare Zersetzung (siehe Versuch 149); diejenigen mit nicht flüchtigen Säuren und mit sauerstoffreichen Säuren spalten beim Glühen Ammoniak bzw. Zersetzungsprodukte des letzteren ab.

Ammoniumverbindungen in der Heilkunde: In der Medizin wird die wässerige Lösung des freien *Ammoniaks*, NH_3, der *Salmiakgeist* (Liquor Ammonii caustici, 10% NH_3 enthaltend) teils *äußerlich*, teils auch, in geringer Dosis, mit Zusätzen, z. B. als Liquor Ammonii anisatus, *innerlich* benützt. Ebenfalls finden *innerlich* Verwendung das *Chlorid* des Ammoniums, der „*Salmiak*", NH_4Cl (Ammonium chloratum); das *Karbonat*, NH_4HCO_3 (Ammonium carbonicum); das *Acetat* (in wässeriger Lösung als Liquor Ammonii acetici) usw.

Versuchsmaterial: *Ammoniumchlorid* (*Salmiak*), NH_4Cl.

1. Ammoniumchlorid, im trockenen Glasröhrchen über der Bunsenflamme erhitzt, *sublimiert* ohne zu schmelzen. 149

*2. Man erhitze ein wenig der Chlorammoniumlösung mit einer Lösung von *Natriumhydroxyd* (NaOH) im Probierröhrchen. Es entwickelt sich freies Ammoniak, NH_3. 150

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Dasselbe ist erkenntlich am *stechenden Geruch*; die Dämpfe *bläuen* gerötetes *feuchtes Lackmuspapier*, und beim Annähern eines mit mäßig verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes an die Mündung des Probierröhrchens bilden sich um den Stab *weiße Nebel von Chlorammonium*.

*3. Auf sehr geringe Mengen Ammoniak prüft man mit *Nesslers Reagenz*, einer mit Natriumhydroxyd versetzten Lösung von Quecksilberjodid, HgJ_2, in Jodkalium (37). 151

Es entsteht bei Anwesenheit von Ammoniak (bis zu einer Menge von $^5/_{100}$ Milligramm im Liter hinab) ein gelbroter Niederschlag oder wenigstens eine gelbe Färbung durch Bildung einer unlöslichen Quecksilberamidverbindung Hg_2ONH_2J (Analogon siehe 35).

$$\begin{matrix} Hg \diagup NH_2 \\ Hg > O \\ Hg \diagdown J \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left[N \begin{matrix} H_2 \\ Hg \\ Hg \\ J \end{matrix} \right] > O, \text{ Oxydimerkuriammoniumjodid.}$$

Man vermische in einem Becherglase *einen* Tropfen der als Reagenz benutzten Chlorammoniumlösung mit etwa 250 cc Wasser und beobachte in der so erhaltenen, etwa 5 mg NH_3 im Liter

enthaltenden Flüssigkeit die nach *Zusatz einiger cc Nesslers Reagenz* (nicht bloß einiger Tropfen) eintretende Reaktion.

Für die gewöhnliche Praxis des Laboratoriums ist die Reaktion aber durchgängig zu fein, denn die meisten Chemikalien nehmen aus der Laboratoriumsluft entfernte Spuren von Ammoniak auf.

Die Neßlersche Lösung dient hauptsächlich zur *hygienischen Prüfung* des Trinkwassers. Wasser, in dem sich mittels derselben Ammoniak deutlich nachweisen läßt, ist verdächtig, jauchigen Zuflüssen ausgesetzt zu sein, und daher als Trinkwasser zu beanstanden.

Man prüfe mit ihr das Wasserleitungswasser (250 cc) auf NH_3-gehalt.

152 **Säuren.**

Vorbemerkung.

Die Reaktionen auf Säuren in Lösungen sind *Reaktionen auf ihre spezifischen Anionen*, denn alle Säuren haben ja als gemeinschaftliches Kation das Wasserstoffjon H′ (vgl. 52). Nur wenige Säureanionen sind *elementarer* Natur, so die Anionen der Halogenwasserstoffsäuren, Cl′, Br′, J′; die meisten Anionen sind *zusammengesetzt*, sauerstoffhaltig, wie die Anionen der Salpetersäure und Schwefelsäure, NO_3' und SO_4''.

Liegt ein Säureanion nicht in Form der freien Säure, sondern als *Salz* vor, so finden wir *nicht immer die gleiche Unabhängigkeit der Reaktionen* von dem anderen Bestandteil des Salzes, wie wir sie bei den Reaktionen auf die *Metalle*, die Kationen, beobachtet haben (vgl. 51).

Die Reaktionen auf Säuren werden allerdings *nicht beeinträchtigt*, sofern der positive Bestandteil des Salzes, das Metall, zu den *Alkalimetallen* gehört. In anderen Fällen, besonders bei Salzen mit *Schwermetallen*, treten aber unter Umständen *Störungen* ein.

Daher pflegt man zur Prüfung auf Säuren die vorhandenen Schwermetalle wegzuschaffen und die Säuren an ein Alkalimetall, etwa Natrium, zu „binden". Man erhitzt zu diesem Zweck das Salz oder seine Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat; die Schwermetalle scheiden in Form unlöslicher Karbonate oder Hydroxyde aus der Lösung aus und im Filtrat finden sich die vorhandenen *Säureanionen in Form von Natriumsalzen.* —

Bei den nachstehend vorgeschriebenen Versuchen sind aus obigem Grunde als Versuchsmaterial von vornherein stets *Alkalisalze* der betreffenden Säuren gewählt worden.