

Hydrolyse der Alkalisalze und Reaktion auf Lackmus.

Von

Fr. Fichter.

Die Einteilung der Salze in neutrale, basische und saure, je nach dem Verhältnis der Äquivalente Base und Säure, geht mit der Reaktion der Lösungen auf Indikatoren nur in dem Falle Hand in Hand, dass Salze aus starken Basen und starken Säuren vorliegen. Die Neutralsalze aus starken Basen mit schwachen Säuren reagieren in Lösung infolge der Hydrolyse alkalisch, und umgekehrt die Neutralsalze aus schwachen Basen und starken Säuren sauer. Diese Kluft zwischen Theorie und Beobachtung bereitet dem Anfänger grosse Schwierigkeiten; aber sie wird nicht nur im Unterrichtslaboratorium als Hemmnis empfunden, sondern sie kann auch bei der Untersuchung und Beschreibung reiner Präparate Zweifel veranlassen, beispielsweise, wenn es sich um Alkalisalze mässig starker Säuren handelt.

Es wird nie ein Zweifel darüber bestehen, dass Kaliumcyanid oder Natriumkarbonat in Lösung auf Lackmuspapier unter allen Umständen stark alkalisch reagieren. Aber beim Natriumnitrit, beim Natriumazetat und ähnlichen Salzen genügen die bisherigen einfachen Angaben: „die wässrige Lösung von Natriumazetat reagiert infolge geringer hydrolytischer Dissoziation schwach alkalisch“¹⁾ „Natriumnitrit reagiert gegen Lackmus schwach, aber deutlich erkennbar alkalisch“²⁾ nicht. Es ist der Zweck dieser Zeilen, darauf hinzuweisen, dass in derartigen Fällen die *Konzentration* der untersuchten Lösung von Einfluss auf die Reaktion gegen Indikatoren ist.

Durch sorgfältige Messungen an hydrolysierten Salzlösungen bewies *John Shields*,³⁾ dass die Hydrolyse mit steigender Verdünnung zunimmt. Dieser auf Grund der Ionenlehre leicht verständliche Satz hat offenbar die Veranlassung zu einem weitverbreiteten Irrtum gegeben. *Shields* führt nämlich in seiner Arbeit einen Versuch von

¹⁾ *Abegg*, Handbuch der Anorg. Chem. II. I. 315.

²⁾ *H. Ley*, Zeitschr. f. phys. Chem. 30. 203 (1899).

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 167 (1893).

H. Rose an, der folgendermassen⁴⁾ beschrieben wird: „Die Zersetzung des Borax kann leicht in der Weise durch das Auge erkannt werden, dass man zu konzentrierter Boraxlösung so viel von einer durch Essigsäure geröteten Lackmustinktur setzt, dass die rote Farbe derselben grösstenteils, aber nicht völlig, verschwindet, und dann das Ganze mit Wasser verdünnt, wo die bisher noch deutlich sichtbar rote Färbung in Blau übergeht.“ Man könnte danach meinen, die Zunahme der Hydrolyse mit steigender Verdünnung sei mit einer *Zunahme der alkalischen Reaktion der Lösung* verknüpft.⁵⁾ *Shields* selbst ist nicht in diesen Irrtum verfallen, denn er leitet aus seinen Zahlen die Regelmässigkeit ab, dass die Menge des freien Alkalis, welche in den Salzlösungen vorliegt, annähernd proportional ist der Quadratwurzel aus der Konzentration: sinkt also die Konzentration, so sinkt auch die Menge des freien Alkalis, nur langsamer. In sehr bequemer Weise sind die Hydrolysengrade in ihrer Abhängigkeit von der Stärke der zugrundeliegenden mehr oder weniger schwachen Säure bzw. Base zusammengestellt worden von *N. Bjerrum*; ⁶⁾ man kann aus der dort veröffentlichten Tabelle ohne weiteres herauslesen, wie die absolute Konzentration des Hydroxylions alkalisch reagierender hydrolysierter Salzlösungen bei fortschreitender Verdünnung immer weiter sinkt und schliesslich unter die Grenze der Nachweisbarkeit mit Lackmus⁷⁾ fallen muss. Die kritische Verdünnung wird umso rascher erreicht, je höher die Dissoziationskonstante der dem Salz einer starken Base zugrunde liegenden Säure ist.

Dass in der Tat bei den Alkalisalzen mässig starker Säuren die alkalische Reaktion ihrer sehr wenig hydrolysierten Lösungen nur bei genügend hoher Konzentration nachweisbar ist, das lässt sich experimentell mit sehr einfachen Hilfsmitteln zeigen; ich erfreute mich bei der Durchführung dieser Versuche der verständnisvollen Mitarbeit der Herren *J. J. Schneider* und *Dr. E. Brunner*.

Als Reagens diente uns gutes Lackmuspapier der Firma *C. A. F. Kahlbaum* in Berlin.

Das zu untersuchende Salz wurde in ausgekochtem, kohlendioxidfreiem destilliertem Wasser gelöst, und folgeweise verdünnt: wir untersuchten zuerst die Reaktion in der kaltgesättigten Lösung,

4) Nach Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie 1852, 312.

5) Vergl. z. B. die Argumentation mit dem *Rose'schen* Versuch in dem sonst ausgezeichneten Lehrbuch der unorganischen Chemie von *A. F. Holleman*, 11. Aufl., § 283, S. 396 (1913).

6) Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914, S. 14.

7) Dessen Umschlagsintervall nach *E. Salm*, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 344 (1904) zwischen 10^{-6} bis 10^{-7} -n. H⁺ liegt.

indem eine Probe des festen Salzes auf einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen gebracht wurde, und dann kamen der Reihe nach die Lösungen in den nach den Potenzen von zwei fallenden Konzentrationen normal, $\frac{1}{2}$ -normal, $\frac{1}{4}$ -normal, $\frac{1}{8}$ -normal u. s. w. bis $\frac{1}{10^{1/24}}$ -normal durch Auftupfen auf trockene Lackmuspapierstreifen zur Prüfung. Legt man die benützten Streifen in der richtigen Reihenfolge, zwischen zwei Glasplatten vor der Laboratoriums-atmosphäre geschützt, nebeneinander, so gibt die Zahl und die Intensität der Farbenumschläge ein ziemlich gutes Mass für die Stärke der Säure oder für den Hydrolysengrad des Salzes.

Wir geben als Beispiel folgende Zusammenstellung; die Lösungen wurden aus reinen krystallisierten Handelspräparaten hergestellt.

Name des Salzes	Dissoziationskonstante der zugehörigen Säure ⁸⁾	Die alkalische Reaktion ist nachweisbar bis zur Verdünnung in Val pro Lit. ⁹⁾	in Gew.-proz.
Kaliumcyanid . . .	7.2×10^{-10} (25 ⁰)	$\frac{1}{10^{1/24}}$	0.0064% KCN
Natriumkarbonat . . .	3.0×10^{-7} (18 ⁰)	$\frac{1}{81^{1/2}}$	0.0104% Na ₂ CO ₃
Bariumazetat . . .	1.86×10^{-5} (25 ⁰)	$\frac{1}{3^{1/2}}$	4.27% (CH ₃ COO) ₂ Ba + H ₂ O
Natriumazetat . . .	1.86×10^{-5} (25 ⁰)	$\frac{1}{8}$	1.7% CH ₃ COO Na + 3 H ₂ O
Natriumnitrit . . .	6.4×10^{-1} (25 ⁰)	$\frac{1}{8}$	0.86% Na NO ₂
Calciumformiat . . .	2.14×10^{-4} (25 ⁰)	$\frac{1}{4}$	1.63% (H COO) ₂ Ca
Natriumformiat . . .	2.14×10^{-4} (25 ⁰)	$\frac{1}{4}$	2.15% H COO Na + H ₂ O
Natriumbenzoat . . .	6.52×10^{-5}	$\frac{1}{8}$	8.1% C ₆ H ₅ COO Na + H ₂ O
Kalium-Natriumtartrat	9.7×10^{-4}	1	14.1% K Na C ₄ H ₄ O ₆ + 4 H ₂ O
Natriumsulfanilat . .	6.2×10^{-4}	—	Zeigt auch in gesättigter Lösung keine alkalische Reaktion

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass bei den Alkali- (und Erdalkali-)salzen mässig starker Säuren eine Angabe über die Reaktion der wässrigen Lösung stets begleitet sein muss von der Angabe der Konzentration, bei welcher untersucht wurde. Die Werte unserer Tabelle sind natürlich nicht verbindlich, sondern, abgesehen von der Reinheit der Präparate, abhängig von der Qualität des Reagenspapieres, von der Reinheit des zur Lösung verwandten destillierten Wassers und von der subjektiven Schärfe der Beobachtung. Das ändert aber nichts an der Tatsache, dass die Reaktion der schwach hydrolysierten Salze nur in konzentrierter Lösung richtig beurteilt werden kann.

⁸⁾ Nach Landolt-Börnstein-Roth (1912).

⁹⁾ Bez. Abkürzung Val für Grammäquivalent siehe Chem.-Ztg. 37. 1299 (1913).

Wie soll nun aber auf Grund obiger Ausführungen der Versuch von *H. Rose* aufgefasst werden? Man braucht nicht so weit zu gehen wie *Joulin*,¹⁰⁾ der die Richtigkeit der Beobachtung *Rose's* bestritt. Allerdings ist es nicht leicht, bei der Mischung von Boraxlösung mit Essigsäure und Lackmus die Verhältnisse so zu treffen, dass der gewünschte Farbumschlag durch Verdünnen erfolgt. Aber der Versuch gelingt viel einfacher und mit überraschender Leichtigkeit, wenn man eine kaltgesättigte wässrige Borsäurelösung mit Lackmuskintur rot färbt und dann mit destilliertem Wasser verdünnt: die Farbe verschiebt sich sehr stark gegen Blau. Die Erklärung liegt auf der Hand. Borsäure ist eine sehr schwache Säure; ihre bei 20° gesättigte Lösung enthält 39.92 gr H_3BO_3 im Liter, ist also (wenn man die Säure als einbasisch annimmt) 0.64-normal. In dieser Verdünnung reicht die absolute Konzentration der Wasserstoffionen gerade aus¹¹⁾, um Lackmus deutlich zu röten. Verdünnt man, so nimmt wohl der Dissoziationsgrad zu, aber nicht umgekehrt proportional der Verdünnung, d. h. nicht in dem Masse, dass die absolute Konzentration der Wasserstoffionen erhalten bliebe, und sehr bald ist die Grenze der Nachweisbarkeit mit Lackmus erreicht. Stellt man aus der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung eine Verdünnungsreihe nach den Potenzen von 2 her und prüft, wie bei den hydrolysierten Salzlösungen, mit Lackmuspapierstreifen, so ist die Grenze der Nachweisbarkeit der sauren Reaktion bei $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{16}$ der ursprünglichen Verdünnung, also bei 0.08-n. bis 0.04-n., erreicht. Der Versuch von *Rose* bezieht sich also gar nicht auf die Hydrolyse des Borax, sondern auf den geringen Dissoziationsgrad der durch die Essigsäure freigmachten Borsäure, und auf die Verwendung des Indikators Lackmus als quantitatives Reagens für die absolute Konzentration der Wasserstoffionen.¹²⁾

Basel im September 1915.

Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt.

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] 19. 344 (1873).

¹¹⁾ *L. Walker* und *W. Cormack*, Journ. chem. Soc. London 77. 5 (1900); *H. Lundén*, Journ. Chim. phys. 5. 574 (1907).

¹²⁾ *F. Foerster*, Zeitschr. f. Elektrochem. 20. 482 (1914).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [26_1915](#)

Autor(en)/Author(s): Fichter Fr.

Artikel/Article: [Hydrolyse der Alkalisalze und Reaktion auf Lackmus 172-175](#)