



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Hydrolyse

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

verdünnten Lösungen als konstant angesehen werden darf, vereinfacht sich Gl. 2 zu

$$(\text{H}')(\text{OH}') = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ (bei } 20^\circ \text{ C)} \quad \dots \dots 3)$$

Das Ionenprodukt des Wassers ist bei gegebener Temperatur konstant. Der azidimetrische Neutralpunkt ist infolgedessen durch die Azidität des reinen Wassers gegeben. Aus Gl. 3 folgt dafür der Wert

$$(\text{H}') = (\text{OH}') = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$$

Jede Lösung, deren H-Ionenkonzentration 10^{-7} beträgt, was gleichbedeutend ist mit einem Wasserstoffexponenten $p_{\text{H}} = 7$, bezeichnen wir als neutral.

Der Wasserstoffexponent.

Die Konzentration der H-Ionen verdünnter Lösungen, wie sie sehr häufig auch in der Analyse vorkommen, werden vielfach als negative Potenzen von 10 angegeben. Nach einem Vorschlag von Sørensen hat man für Lösungen, die verdünnter als normal sind, allgemein die folgende vereinfachte Bezeichnung der Azidität eingeführt. Man schreibt nur den Exponenten von 10 unter Weglassung des negativen Vorzeichens. So ist

| | |
|---------------------------------|--|
| für $(\text{H}') = 10^{-1}$ | der Wasserstoffexponent $p_{\text{H}} = 1$ |
| $(\text{H}') = 10^{-4.6}$ | " " $p_{\text{H}} = 4.6$ |
| $(\text{H}') = a \cdot 10^{-b}$ | " " $p_{\text{H}} = b - \log a$ |

Wenn der Wasserstoffexponent p_{H} größer als 7 wird, stellt er eine alkalische Lösung dar. Aus $(\text{H}')(\text{OH}') = 10^{-14}$ folgt nämlich

$$p_{\text{H}} + p_{\text{OH}} = 14; p_{\text{OH}} = 14 - p_{\text{H}}$$

In 0.001-n Lauge ist $p_{\text{OH}} = 3$ und somit $p_{\text{H}} = 11$. Wenn der Alkaliexponent p_{OH} größer als 7 wird, stellt er eine saure Lösung dar. Man kann also wegen der Symmetrie von Gl. 3 p_{H} oder p_{OH} zur Angabe der Konzentration von sauren und alkalischen Lösungen verwenden. Nach dem Vorschlag von Sørensen ist die Verwendung von p_{H} allgemein üblich.

Hydrolyse.

Um die hydrolytischen Zersetzungen von Salzen zu verstehen, die in der Analyse eine wichtige Rolle spielen, gehen wir aus vom Ionenprodukt des Wassers:

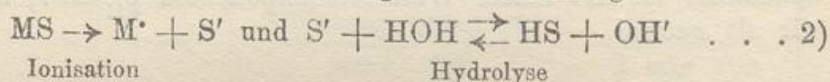
$$(\text{H}')(\text{OH}') = 10^{-14} \text{ (bei } 20^\circ \text{ C)} \quad \dots \dots 1)$$

Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß im Wasser von Zimmertemperatur eine bestimmte, wenn auch minimale Konzentration von Säure und Base nebeneinander bestehen können. Sie repräsentiert also die Grenzbedingung für den partiellen hydrolytischen Zerfall eines Salzes in lösliche freie Säure und Base.

Betrachten wir zunächst ein 1—1wertiges Salz MS, das als starker Elektrolyt zur vollständigen Ionisation in wässriger Lösung befähigt ist, und nehmen an:

a) Das Anion S' des Salzes bilde mit H-Ion die praktisch nicht dissoziierte freie Säure HS.

Dann erfolgt merkliche Zersetzung des Anions durch das Wasser des Lösungsmittels im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Hydrolysegleichung stellt den Austausch einer Wassermolekel der Lösung gegen eine HS-Molekel dar. Durch diesen Vorgang vermehrt sich also die Konzentration der gelösten Stoffe auf Kosten des Lösungsmittels, während die Aktivität der vorhandenen Anionen dadurch, daß an Stelle von einigen S-Ionen OH-Ionen treten, keine merkliche Änderung erfährt. Die Konzentrationsvermehrung in der Lösung stellt einen freiwillig verlaufenden Vorgang dar, der um so weiter geht, je leichter das Anion S' die Bildung der wasserähnlichen undissoziierten Säure HS zuläßt. Das heißt, je schwächer die Säure HS ist. Wir haben uns vorzustellen, daß das Anion durch eine leichtbewegliche innere Umlagerung (Tautomerie) zur Bildung der undissoziierten Säure HS befähigt wird. Wahrscheinlich erleichtert das sehr kleine H-Ion eine unpolare Bindung desselben, während die Verbindung mit dem viel größeren Metallkation rein polar anzunehmen ist und in wässriger Lösung zu totaler Ionisation führt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Gleichung der Hydrolyse:

$$K = \frac{(\text{HS})(\text{OH}')}{(\text{S}')(\text{HOH})}$$

oder wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration des Wassers in allen verdünnten Lösungen als eine Konstante betrachtet werden kann (55.5 Mole H₂O pro Liter), so erhalten wir für die Hydrolysekonstante K_s' des Anions S' den Ausdruck

$$K_{s'} = \frac{(\text{HS})(\text{OH}')}{(\text{S}')} \quad \dots \dots \dots 3)$$

Bildet man nun das Ionenprodukt des Wassers, indem man die OH-Konzentration aus Gl. 3 und die H⁺-Konzentration aus dem Dissoziationsgleichgewicht von HS entnimmt, so folgt

$$(\text{OH}') (\text{H}') = K_w = K_{s'} \frac{(\text{S}')}{(\text{HS})} \cdot K_{\text{HS}} \frac{(\text{HS})}{(\text{S}')} .$$

$$K_{s'} = \frac{K_w}{K_{\text{HS}}} \dots \dots \dots 4)$$

Die Hydrolysenkonstante $K_{s'}$ des Anions S' ist der Quotient aus dem Ionenprodukt des Wassers K_w und der Dissoziationskonstante K_{HS} der Säure HS .

Für die OH' -Konzentration in der Lösung des hydrolysierenden Salzes MS findet man aus Gl. 3

$$(\text{OH}') = K_{s'} \frac{(\text{S}')}{(\text{HS})} \dots \dots \dots 5)$$

Wenn die reine Lösung des Salzes MS vorliegt ohne Überschuß von M' oder S' , so ist $(\text{OH}') = (\text{HS})$ und somit

$$(\text{OH}') = \sqrt{K_{s'} (\text{S}')} \text{ und } (\text{H}') = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{HS}}}{(\text{S}')}} \dots \dots \dots 6)$$

unter Berücksichtigung von Gl. 1 und 4.

Die Gl. 3 entspricht einer mittelstarken Hydrolyse und stellt rechnerisch den einfachsten Fall dar, der durch die folgenden beiden Näherungsannahmen charakterisiert ist:

1. Es ist angenommen, daß die Konzentration des Anions (S') durch die Hydrolyse noch nicht merklich geändert wird;
2. daß aber die resultierende Alkalität (OH') der Lösung doch schon viel größer als diejenige des reinen Wassers von $(\text{OH}') = 10^{-7}$ werde und gestattet daher die OH' -Konzentration des Wassers zu vernachlässigen.

Betrachten wir nun die Hydrolyse eines total ionisierenden 1—1wertigen Salzes MS bei der Annahme:

b) Das Kation M des Salzes bilde mit OH -Ion die praktisch nicht dissoziierte freie Base MOH .

Infolge der Symmetrie im Ionenprodukt des Wassers gelten die obigen Überlegungen für die Säure HS nun ganz entsprechend für die Base MOH . Also die Hydrolyse des Kations M' verläuft nach der Gleichung



Daraus ergibt sich die Hydrolysenkonstante des Kations M'

$$K_{\text{M}'} = \frac{K_w}{K_{\text{MOH}}} = \frac{(\text{MOH}) (\text{H}')}{(\text{M}')} \dots \dots \dots 7)$$

ferner

$$(H') = K_M \frac{(M')}{(MOH)} \dots\dots\dots 8)$$

In der Lösung des reinen Salzes MS ist $(MOH) = (H')$ und daher

$$(H') = \sqrt{K_M (M')} \dots\dots\dots 9)$$

Alkalisch reagieren infolge der Hydrolyse die Alkalisalze von Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, salpetriger Säure, unterchloriger Säure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff; ferner die Aluminate, Zinkate, Stannite, Stannate u. a. m. Durch Zusatz von Alkalilauge läßt sich die Hydrolyse der obigen Salze zurückdrängen.

Sauer reagieren infolge der Hydrolyse die Salze der dreiwertigen und vierwertigen Metalle mit starken Säuren, so z. B. die Ferri- und Aluminiumsalze und die Salze des Thoriums. Dann die Salze der starken Säuren mit den schwachen organischen Basen und auch diejenigen mit Ammoniak. Durch Zusatz von starken Säuren läßt sich die Hydrolyse der obigen Salze zurückdrängen.

In der folgenden Tabelle ist der Grad der hydrolytischen Spaltung α eines Ions als Funktion der Dissoziationskonstanten K_{HS} oder K_{MOH} von der entstehenden schwachen Säure oder Base und der Konzentration des hydrolysierenden Ions für Zimmertemperatur angegeben.

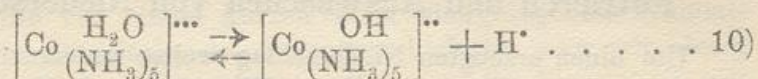
| Dissoziationskonstante der schwachen Säure oder Base K_{HS} oder K_{MOH} | Molare Konzentration des hydrolysierenden Ions | | | |
|--|--|-------------------|---------------------|---------------------|
| | 1 m | 0.1 m | 0.01 m | 0.001 m |
| | Hydrolysegrad des Ions | | | |
| | α | α | α | α |
| 10^{-2} | 10^{-6} | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1.4 \cdot 10^{-5}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$ |
| 10^{-4} | 10^{-5} | $3 \cdot 10^{-5}$ | 10^{-4} | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 10^{-6} | 10^{-4} | $3 \cdot 10^{-4}$ | 10^{-3} | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 10^{-8} | 10^{-3} | $3 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-2} | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 10^{-10} | 10^{-2} | $3 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} | 0.27 |

Über die Hydrolyse von einer großen Zahl von Salzen orientiert die Zusammenstellung von W. Böttger¹⁾.

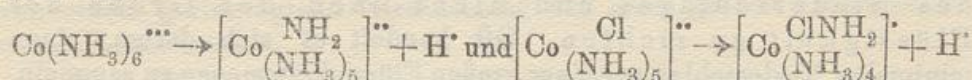
¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen, II, 1165 (1923).

Bei der Darstellung der hydrolytischen Vorgänge mußte es offen bleiben, ob das Wassermolekül, das bei der Hydrolyse verschwindet, aus der Lösung stammt oder bereits als Hydratwasser des Ions aufgefaßt werden muß. Solange man zwischen dem Hydratwasser und dem Wasser des Lösungsmittels ein leicht bewegliches Gleichgewicht annehmen kann, ist die Frage ohne Belang.

Anders wird die Sachlage dagegen, wenn das Hydratwasser des Ions allein reagiert. Werner¹⁾ hat auf die wichtige Tatsache hingewiesen, daß u. a. die beiden Salze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in wässriger Lösung nicht sauer reagieren, wohl aber das Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ auf Grund der Hydrolyse nach folgender Gleichung



Daß eine analoge Hydrolyse der oben erwähnten Kobaltammoniumsalze nach

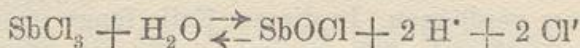


ausbleibt, hängt wahrscheinlich mit der geringeren Dipolnatur des Ammoniaks zusammen.

Bis dahin haben wir uns nur mit der hydrolytischen Zersetzung einzelner Ionen befaßt. Das war auch vollständig ausreichend, da wir vor der Hydrolyse stets totale Ionisation angenommen hatten.

Es liegt aber auf der Hand, daß ein individuelles Verhalten in der Hydrolyse einzelner Salze sofort zu erwarten ist, wenn die Hydrolyse schon nach partieller Ionisation des Salzes einsetzt. Und eine weitere Komplikation der Verhältnisse muß eintreten, wenn die durch Hydrolyse entstandenen Ionen als schwerlösliche Salze ausfallen.

Sehr schön läßt sich an einer konzentrierten, salzsauren Lösung von Antimonchlorid die Hydrolyse zeigen. Bei der Verdünnung mit Wasser fällt ein weißer Niederschlag von Oxychlorid aus nach der Gleichung



der auf Zusatz von Salzsäure leicht gelöst wird und bei erneuter Verdünnung wieder ausfällt.

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie.