Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung der Hydrolyse. Salze schwacher Säuren oder Basen sind in wässriger Lösung der Hydrolyse¹⁾ unterworfen, sie zerfallen teilweise in freie Base und Säure. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in der elektrolytischen Dissoziation des Wassers.

Wie Kohlrausch und Heydweiller²⁾ gezeigt haben, ist selbst das reinste Wasser, wenn auch nur zu einem verschwindend geringen Teil, in seine Ionen H' und OH' zerfallen; es verhält sich daher sowohl als Säure wie als Base. Die Grösse der elektrolytischen Dissoziation des Wassers ist von mehreren Forschern³⁾ unabhängig von einander nach verschiedenen Methoden bestimmt worden.⁴⁾ Das Löslichkeitsprodukt $(OH')(H')$ beträgt 1×10^{-7} bis $1,2 \times 10^{-7}$, die Konzentration jedes einzelnen der Ionen ist folglich 10^{-14} .

Die Einwirkung des Wassers auf Salze schwacher Säuren lässt sich besonders gut beim Cyankalium beobachten und erklären. Den sich abspielenden Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

Bei Annahme vollständiger Dissoziation gestaltet sich die Gleichung folgendermaßen:

1) Siehe Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 423 ff. — Ostwald, die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., S. 62 ff. — Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, S. 164 ff.

2) Siehe Kohlrausch und Holborn, das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 111 ff.

3) Ostwald, Zeitschrift f. physikal. Chemie **11**, 521; Arrhenius, ebenda **11**, 827; Wys, ebenda **11**, 492; **12**, 514; Kohlrausch und Heydweiller, ebenda **14**, 317.

4) van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, S. 126 ff.

Ein Teil des Cyankaliums wird in Kaliumhydroxyd und Cyanwasserstoff (Blausäure) übergeführt; das Kaliumhydroxyd ist, auch in starker Konzentration, weitgehend dissoziiert, der Cyanwasserstoff als schwache Säure dagegen stets nur in ganz geringem Masse. Neben wenig Wasserstoffionen sind daher ziemlich viel Hydroxylionen in der Lösung vorhanden. Dieser Überschuss an Hydroxylionen bedingt auch die stark alkalische Reaktion wässriger Cyankaliumlösungen.

Entsprechend reagieren die wässrigen Lösungen von Neutralsalzen schwacher Basen, zum Beispiel Ferrichlorid, stark sauer:

Die Ionengleichung lautet:

Hier wird durch Hydrolyse, neben nicht dissoziierter Base stark dissoziierte Säure gebildet, die saure Reaktion der Lösung ist auf den Überschuss an Wasserstoffionen zurückzuführen.

Der qualitative Nachweis der Hydrolyse lässt sich, wie beim Cyankalium, auch in einigen anderen Fällen durch den Geruch erbringen, so bei Phenolaten und manchen Ammoniumsalzen. Da die freien Ionen nicht flüchtig, also geruchlos sind, kann der Geruch nur von den durch Hydrolyse entstandenen Säuren oder Basen stammen. Auch die alkalische oder saure Reaktion wässriger Lösungen von Neutralsalzen lässt die eingetretene Hydrolyse erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung der Hydrolyse sind eine grosse Reihe von Methoden ausgebildet worden. A. Naumann und A. Rücker¹⁾ haben diese bisher veröffentlichten Verfahren übersichtlich zusammengestellt und besprochen.

Ihrer Anordnung im allgemeinen folgend, führe ich auf zunächst die Methoden, welche die katalytische Wirkung der Ionen des Wassers benutzen. Reaktionen, die auf den Einfluss freier Wasserstoff- oder Hydroxylionen zurückzuführen sind, werden, wenn ihr Verlauf eine chemische oder physikalische Messung zulässt, hierzu herangezogen. Die Konzentration einer Lösung an Wasserstoff- oder Hydroxylionen, die der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion proportional sein muss, lässt sich berechnen, wenn man die Geschwindigkeit kennt, mit der die Reaktion bei Anwendung einer Lösung von bekanntem Gehalt an Wasserstoff- oder Hydroxylionen verläuft.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 74, 209.

Hierher gehört das Verfahren der Esterverseifung. Die Geschwindigkeit, mit der ein Ester unter dem Einfluss von Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionen verseift, in Alkohol und Säure zerlegt wird, ist zuerst von Ostwald¹⁾ und Arrhenius²⁾ gleichzeitig beobachtet worden. Die Messung des Reaktionsverlaufs geschah titrimetrisch. Zur Bestimmung der Hydrolyse verschiedener Salze hat Walker³⁾ diese Methode⁴⁾ zuerst ausgebildet. Das von ihm benutzte Methyl- und Äthylazetat hat auch Shields⁵⁾ und einer Reihe anderer Forscher⁶⁾ zu derartigen Untersuchungen gedient.

Auch die Spaltung des Rohrzuckers in Lävulose und Dextrose erfolgt unter der Einwirkung von Wasserstoffionen. Da sich der Verlauf dieser Reaktion polaristrobometrisch beobachten lässt, haben J. Walker und E. Aston⁷⁾ sie zur Bestimmung der Hydrolyse herangezogen. Diese Inversionsmethode hat vielfach Anwendung gefunden; Vorbedingung ist natürlich, dass die zu untersuchenden Salze saure Reaktion zeigen, da sich die Reaktion ja unter dem Einfluss der Wasserstoffionen vollzieht. C. Kullgren⁸⁾ hat in seinen Studien über die Inversion die speziellen Eigentümlichkeiten klar gelegt, die bei der Bestimmung der Hydrolyse nach der Inversionsmethode in Betracht kommen.

Zur Bestimmung sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen haben Bredig und Fraenkel⁹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester unter dem Einfluss der Wasserstoffionen gemessen wird. Der bei der Zersetzung dieses Esters entwickelte Stickstoff wird gasvolumetrisch bestimmt.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Salzen benutzen Wladimir E. Pawloff und D. G. Gerassimoff¹⁰⁾. Die durch Hydrolyse entstandenen Wasser-

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 112.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **1**, 110.

3) Ebenda **4**, 319.

4) Siehe Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, S. 10 ff.

5) Zeitschrift f. physikal. Chemie **12**, 167.

6) Vergl. die Abhandlung von A. Naumann u. A. Rücker l. c.

7) Journal of the American Chemical Society **18**, 120 u. 693; Zeitschrift f. physikal. Chemie **17**, 750 R.

8) Zeitschrift f. physikal. Chemie **41**, 407.

9) Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 525.

10) Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. **36**, 566; durch Journal of the Chemical Society **85** u. **86**, Abstr. II, 546.

stoffionen machen aus einer Kaliumjodid-jodatlösung Jod frei. Die Menge desselben wird titrimetrisch bestimmt und gibt die Möglichkeit, die Hydrolyse zu berechnen.

Auf derselben Grundlage baut Seth E. Moody¹⁾ eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen auf, da eine Anzahl von Metallsalzen bei Gegenwart des Jodid-Jodatgemischs vollständig hydrolysiert werden; die Menge des ausgeschiedenen Jods ist dann nicht nur ein Maß für die Hydrolyse, sondern auch für die Menge des vorhandenen Metalls. (Auf Moody's Abhandlung komme ich später noch ausführlicher zurück.)

Die hemmende Wirkung von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die verzuckernde Wirkung der Diastase bildet die Grundlage eines Verfahrens, das R. W. Wood²⁾ ausgearbeitet hat.

Will und Bredig³⁾ bestimmten freie Hydroxylionen nach einem Verfahren, dem die Überführung von Hyoszyamin in Atropin zu Grunde liegt.

Eine Methode, die auf der durch freie Hydroxylionen bewirkten Zersetzung des Diazetonalkohols beruht, und bei der die Zusammensetzung der Lösungen dilatometrisch gemessen werden, brachte Koelichen⁴⁾ in Vorschlag.

Schliesslich ist hier noch ein Verfahren zu erwähnen, das sich auf die Überführung des Kotarnins⁵⁾ durch Hydroxylionen in die optisch inaktive Hydroxylform stützt. Die Messung geschieht spektrometrisch.

Den bisher erwähnten Methoden steht gegenüber die Bestimmung der Hydrolyse durch Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit. Hydrolysierte Salzlösungen zeigen nämlich abnorme Leitfähigkeit. Einer ganzen Reihe von Arbeiten liegt diese Methode zu Grunde, deren weitgehende Anwendungsfähigkeit sie wertvoll macht.

In einer soeben erschienenen, interessanten Arbeit über die Kaustisierung von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat mit Kalk bestimmen nach dieser Methode M. Le Blanc und K. Novotný⁶⁾ die hydro-

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 121.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **15**, 502, R.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2777.

4) Zeitschrift f. physikal. Chemie **33**, 171.

5) J. F. Dobbie, A. Lander und C. K. Finkler, Zeitschrift f. physikal. Chemie **50**, 366, R.

6) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **51**, 181.

lytische Spaltung des Kalziumkarbonats. Auf diese Arbeit komme ich an anderer Stelle nochmals zurück.

Zu den Methoden von beschränkter Anwendbarkeit gehört ein Verfahren, das Gernez¹⁾ bei der Bestimmung der hydrolytischen Spaltung von Erdalkali-Bikarbonaten zur Anwendung brachte. Durch einen indifferenten Gasstrom trieb er das in der Lösung vorhandene freie Kohlendioxyd aus. Das Gewicht desselben gibt die Unterlagen für die Berechnung. Nach derselben, entsprechend abgeänderten Methode, Austreiben und Bestimmen eines durch Hydrolyse frei werdenden Gases, wurde auch die Untersuchung von Alkalisulphydraten, Alkalicyaniden etc. vorgenommen.

Auch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung [H. Goldschmidt und O. Girard²⁾] sowie die Ausschüttelung eines der Reaktionsprodukte [Hantzsch und Sebal³⁾] ist zur Bestimmung der Hydrolyse herangezogen worden.

Bei der Untersuchung von Eisenchloridlösungen kann man sich entweder nach G. Wiedemann⁴⁾ auf die Verschiedenheit des Molekularmagnetismus von Eisenchlorid und Eisenhydroxyd stützen, oder aber nach dem Vorgang von B. E. Moore⁵⁾ die verschiedene Durchsichtigkeit der Lösungen spektrophotometrisch verfolgen.

Die verschiedenartigen Verfahren, die sonst noch zur Untersuchung hydrolytischer Spaltung gedient haben, lassen sich nach den Angaben in der Abhandlung von A. Naumann und A. Rücker leicht auffinden.

Bislang nicht erwähnt habe ich die hierher gehörige Destillationsmethode, die, zuerst von Dibbits⁶⁾ zur Untersuchung von Ammoniumsalzen und Azetaten angegeben, neuerdings von A. Naumann und seinen Schülern weiter ausgebildet worden ist. Die Anwendung dieses Verfahrens ist an das Vorhandensein eines flüchtigen Produktes der Hydrolyse gebunden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens geben A. Naumann und W. Müller⁷⁾ im Anschluss an die erwähnte Arbeit. Sie erläutern es an der wässrigen Lösung von Natriumphenolat:

---

1) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 546.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **20**, 646, R.

3) Ebenda **30**, 258.

4) Siehe Naumann, Allgemeine u. physikal. Chemie, S. 548.

5) Zeitschrift f. physikal. Chemie **40**, 111, R.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 820.

7) Journ. f. prakt. Chemie **74**, 218.

»Die Lösung des Phenolats von bekannter Konzentration wurde bei durch zufließendes Wasser konstant auf 500 cc erhaltenem Volum der Lösung fraktioniert destilliert und die Menge des Phenols in den für alle Versuche gleichen Destillatsvolumen von je 100 cc oder je 25 cc durch Titration mit Bromid-Bromatlösung¹⁾ ermittelt.«

Der Destillationsapparat besteht aus einem Fraktionierkolben von 1 l Inhalt, der von einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Die erste Bohrung trägt das Thermometer, die zweite ein kleines Trichterrohr zum Einfüllen der Lösung und zum Ausgleich von Druckschwankungen, das nahezu auf den Boden des Kolbens stösst. Durch die dritte Bohrung geht ein Tropftrichter, dessen spitz ausgezogenes Ausflussrohr gerade bis auf den Flüssigkeitsspiegel reicht. Das seitliche Ansatzrohr des Fraktionierkolbens, von einem Liebig'schen Kühler umgeben, ist 60 cm lang und dann senkrecht nach unten gebogen; durch die eine Bohrung eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ragt das schräg abgeschliffene Ende der Röhre in eine Bürette, die, wenn nötig, gekühlt werden kann; die zweite Bohrung trägt ein als Kühler wirkendes Glasrohr.

Eine genaue Regelung des Nachfließens von Wasser aus dem Tropftrichter wird dadurch erreicht, dass derselbe mit einem Gummistopfen verschlossen wird, der eine spitz ausgezogene Glasröhre trägt; diese reicht bis fast an den Glashahn und gestattet infolge der aus ihr aufsteigenden Luftblasen die Beobachtung der Ablaufgeschwindigkeit. Der Stand des Wassers in dem graduirten Tropftrichter muss mit dem Stand des Destillates in der Bürette stets verglichen werden. Die Erhitzung geschieht direkt auf dem Drahtnetz. Um Kondensation der Dämpfe zu vermeiden, wird der Hals und der obere Teil des Kolbens möglichst in Tücher gepackt.

Aus den überdestillierten Phenolmengen lässt sich, wie A. Birnbäum²⁾ zeigt, der Betrag der Hydrolyse berechnen. Hinsichtlich ihres Gehalts an freiem Phenol kann man die Phenolatlösung vergleichen mit einer reinen Phenollösung, die Destillate mit dem gleichen Phenolgehalt liefert. Die für diese geltende Beziehung:

$$\frac{\text{Phenolgehalt des Destillates (d)}}{\text{Phenolgehalt der destillierten Lösung (a)}} = \text{Const. (Q)}$$

¹⁾ In betreff der Phenolbestimmung mit Bromid-Bromatlösung siehe W. Fresenius und L. Grünhut, diese Zeitschrift **38**, 298 ff.

²⁾ Dissertation. Giessen 1906; vom Verfasser eingesandt.

gilt also auch hier. Unter Anwendung dieses Quotienten lässt sich der Betrag der Hydrolyse in Prozenten der jedesmal zu Beginn der Destillation vorhandenen gesamten Menge Phenols für die betreffende Konzentration berechnen zu:

$$x_{0/0} = \frac{d \cdot 100}{Q \cdot a}.$$

Nach der beschriebenen Destillationsmethode haben Naumann¹⁾ und seine Schüler die Hydrolyse des Natriumphenolats und einer grossen Reihe von Ammonsalzen beim Siedepunkt der wässrigen Lösungen ermittelt. Beim Natriumphenolat wurde festgestellt, dass die Hydrolyse stark mit der Verdünnung wächst. Das Gleiche gilt auch für die Ammoniumsalzlösungen, jedoch erfolgt — abgesehen vom Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid — die Zunahme nicht genau nach dem Massenwirkungsgesetz in der Ostwald'schen Form.

Wichtig für die Praxis des Analytikers ist das folgende Ergebnis der Untersuchungen: »Aus den hydrolytischen Bestimmungen sowohl, als auch nach den gelegentlich der ausgeführten maßanalytischen Bestimmungen mit verdünnten Lösungen unmittelbar gemachten Beobachtungen ergibt sich die Mahnung, Ammoniak, besonders in verdünnten Lösungen nicht mit Schwefelsäure zu titrieren, sondern mit Salzsäure, weil die merkliche Hydrolyse des Ammoniumsulfats bei der Titration ein zu frühes Eintreten der sauren Reaktion bedingt.«

Die Hydrolyse von Nitrozellulose und Nitroglyzerin und Gemischen der beiden in Form von Kordit und Ballistit haben O. Silberrad und R. C. Farmer²⁾ untersucht. Infolge der gleichzeitig eintretenden Reduktion der Salpetersäure liegen abnorme Verhältnisse vor.

---

¹⁾ A. Naumann und A. Rücker, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 249.

²⁾ Proceedings of the Chemical Society **22**, 270.