

Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Glycerinphosphorsäure.

Von

F. Malengreau und Georges Prigent.

(Aus dem biologisch-chemischen Laboratorium der Universität Löwen [Louvain].)

(Der Redaktion zugegangen am 24. Mai 1911.)

Im Zusammenhang mit einem Versuche über die Hydrolyse der Lecithine kamen wir dazu, auf systematische Weise die Bedingungen für die Spaltung der Glycerinphosphorsäure zu verfolgen. Die wichtige Rolle, die die Komponenten dieser Säure in den natürlichen Lipoiden spielen, ist bekannt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Methyl-, Äthyl- und Allyl-esters der Phosphorsäure durch Wasser von 88° war der Gegenstand eingehender Untersuchung von J. Cavalier.¹⁾ Der Autor konnte zeigen, daß ihre Verseifung den Gesetzen der monomolekularen Reaktionen folgt. In einer anderen Arbeit²⁾ hat derselbe Verfasser ebenfalls, aber kürzer zusammengefaßt, die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure durch Wasser bei 88° beschrieben. Er gelangt zum selben Schluß, den im übrigen unsere Untersuchungen vollkommen bestätigen.

Wir haben diese Untersuchung wieder aufgenommen im Hinblick auf das biologische Interesse, das sie bietet. Wir hatten uns vorgenommen, die Regeln zu studieren, welche diese Zersetzung unter dem Einfluß von Säuren und Salzen befolgt, in der Absicht, eine unmittelbare Anwendung derselben auf die Hydrolyse der Lecithine zu machen, auf die wir in einer späteren Arbeit zurückkommen werden. Diese Hydrolyse

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (7), t. 18, p. 449, 1899.

²⁾ Bulletin de la Soc. Chim. (3), t. 21, p. 365.

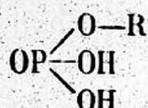
haben wir fast immer gleichmäßig bei einer Temperatur von 100° durch Aufkochen einer wässrigen Lösung bewirkt.

Es ergibt sich als Resultat unserer Untersuchungen, daß trotz des Einflusses der Säuren auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes die Zersetzung immer im Sinne einer monomolekularen Reaktion erfolgt, nach der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k (A-x).$$

Die im Verlaufe der Reaktion in Freiheit gesetzten Produkte und besonders die Phosphorsäure modifizieren nicht die Geschwindigkeit der Zersetzung, welche allein eine Funktion des Wertes $(A-x)$ vorstellt. Auf den ersten Blick könnte das erstaunlich sein bei dem beträchtlichen Einfluß der Säuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Wie die verzeichneten Resultate auf unseren Tabellen zeigen, verkleinern sie merklich den Wert der Geschwindigkeitskonstante k , indem sie als negative Katalysatoren wirken. Die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure durch Wasser stellt in der Tat eine Autokatalyse vor, weil ihre beiden sauren Gruppen zerstörend auf ihre Extraverbindung wirken. Aber diese Autokatalyse tritt als reaktionsbeschleunigende Ursache auf: neutralisiert man durch eine Base die Glycerinphosphorsäure, so kann man in der Tat konstatieren, daß ihre Zersetzung durch Wasser beinahe gleich Null wird. Aus den beiden Tatsachen, nämlich einerseits der Notwendigkeit einer gewissen Acidität, anderseits einer Verringerung der Geschwindigkeit durch die Gegenwart der Säuren, können wir schließen, daß ein Optimum einer Konzentration existieren muß, oberhalb und unterhalb deren eine Verlangsamung der Zersetzung stattfindet. Dieses Konzentrationsoptimum findet sich bei den sauren Glycerinphosphaten: jede Steigerung der Acidität bedingt eine Herabsetzung in der Zersetzungsgeschwindigkeit. Das Freiwerden der zweiten sauren Gruppe im Molekül genügt bis zu einem gewissen Grade, wie wir sehen werden, die Beständigkeit der Verbindung zu verdoppeln. Es sollte scheinen, als wenn das Freiwerden der Phosphorsäure während der Verseifung in jedem Augenblicke von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung sein würde

und die Reaktion zu einer bimolekularen würde. Dem ist aber nicht so. Für die durch die Säuren hervorgerufene Katalyse sind in Wirklichkeit nicht die Säuren selbst, sondern deren H-Ionen verantwortlich zu machen, die bei ihrer elektrolytischen Dissoziation entstehen. Sie ist also eine Funktion des Dissoziationsgrades der Wasserstoffionen, oder einfacher der Wasserstoffionenkonzentration. Die Arbeit von Imbert und Astruc¹⁾ über die Neutralisation der Phosphorsäureester durch Alkalien bei Gegenwart indifferenten Indikatoren und vor allem die Arbeit von Imbert und Belugou²⁾ über die Neutralisationswärme dieser Ester haben dargetan, daß bei der Glycerinphosphorsäure



es die Alkoholfunktion der Phosphorsäure ist, die verschwindet, während die beiden Funktionen der schwachen und der starken Säuren bestehen bleiben. Diese Alkoholfunktion, die während der Zersetzung der Glycerinphosphorsäure in ihre beiden Bestandteile in Kraft tritt, zieht keine elektrolytische Dissoziation nach sich, verändert in keiner Weise die Wasserstoffionenkonzentration und behält während der Reaktion ihren monomolekularen Charakter.

Die Wirkung der Salze läßt sich wiederum zurückführen auf die Wirkung ihrer Ionen.

Eine vergleichende Studie über die Kationen haben wir nicht aufgenommen, da ihre Wirkung auf die Geschwindigkeit sehr gering ist und ohne besondere Beziehung zur Wertigkeit des Metalls. Die Mehrzahl der Anionen dagegen übt auf die Zersetzung einen sehr ausgesprochen beschleunigenden Einfluß aus, welcher in jedem einzelnen Falle merklich anders verläuft. Diese Wirkung erklärt sich einfach, wenn man die reziproke Umformung, die durch Zufügung von Salzen vollzogen wird und die zur Folge eine Änderung im Grade der Dissoziation hat.

¹⁾ Compt. rend., t. 125, p. 1039.

²⁾ Compt. rend., t. 125, p. 1040.

Experimenteller Teil.

Konzentration. Damit die Reaktion monomolekular ist, ist es wichtig, daß die Quantität des Wassers, die in Reaktion tritt, im Vergleich zur Gesamtreaktionsmasse annähernd gleich Null gesetzt werden kann. Die Konzentration der Glycerinphosphorsäure muß genügend schwach sein. Wir haben uns stets ungefähr 0,1-n-Lösungen bedient.

Temperatur. Weiter oben haben wir angegeben, daß wir eine Temperatur von 100° wählten. Sie wurde erhalten durch eine Mischung von n-Propyl- und Isobutylalkoholdämpfen. Die Temperaturschwankungen haben 0,2° nicht überschritten. Ungeachtet dieser im gewöhnlichen Ostwaldschen Thermostaten abgelesenen Temperaturschwankungen erhielten wir sehr zufriedenstellende Resultate, wie eine Durchsicht unserer Tabellen beweist. Um den Gebrauch einer Pipette im Verlaufe der Hydrolyse zu vermeiden, verteilten wir die Lösung der Glycerinphosphorsäure, die zuvor titriert war, indem wir je 10 ccm, genau abgemessen, in eine Anzahl Fläschchen füllten. Die Fläschchen waren mit kolloidiumüberzogenen Korkstopfen versehen.

Methode der Analyse. Die verschiedene Empfindlichkeit der drei sauren Gruppen der Phosphorsäure gegenüber dem Phenolphthalein und dem Methylorange hat zu einer titrimetrisch schnell ausführbaren Bestimmungsmethode der verschiedenen Säuren geführt. Diese Differenz in der Empfindlichkeit behauptet sich bei den Estern der Phosphorsäure und besonders Cavalier hat in seiner Arbeit über die Geschwindigkeit der Zersetzung dieser Ester obige Bestimmungsmethode benutzt, die ihm gute Resultate zu geben schien. Wir haben indessen die gravimetrische Bestimmungsmethode als die exaktere und, ich möchte beinahe sagen, genau so schnell ausführbare, der titrimetrischen vorgezogen, angesichts der Manipulationen des Auswaschens und der Bereitung von Lösungen, welche letztere mit sich bringt.

Wir haben die Methode von Neubauer¹⁾ unserer quan-

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chem., 1896, S. 439).

titativen Bestimmung der Phosphorsäure zugrunde gelegt. Jedes Fläschchen wurde nach erfolgter Hydrolyse sofort in kaltes Wasser getaucht und aus dem durch das Waschwasser vermehrten Inhalt die freie Phosphorsäure durch Magnesiamixtur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak gefällt. Nach 4 Stunden wurde filtriert, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak unter Zufügung einiger Tropfen Magnesiumchlorid wieder gefällt. Nach weiteren 4 Stunden wurde wieder filtriert, sorgfältig ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet und geglüht und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Aus dem gefundenen Gewichte ließ sich die Menge der zersetzten Glycerinphosphorsäure bestimmen. Wir wollten uns von vornherein vergewissern, ob diese quantitative Bestimmungsmethode der Phosphorsäure anwendbar wäre bei Anwesenheit von Glycerinphosphaten. Wir haben eine Anzahl von Bestimmungen ausgeführt, bei welchen zu einer konstanten Menge Phosphorsäure wachsende Mengen Natriumglycerinphosphat zugesetzt wurden. Die Resultate sind in Tabelle I zu finden und lassen keinen Zweifel über die Berechtigung der Anwendung dieser Methode.

Tabelle I.

Die Lösungen der H_3PO_4 und des Natriumglycerinphosphates sind 0,1-n.

ccm glycerinphosphors. Na	0	0	2	2	5	5	7	7
ccm H_3PO_4	5	5	5	5	5	5	5	5
$Mg_2P_2O_7$, in mg	20,1	20,4	20,5	19,0 ¹⁾	20,5	20,0	20,2	20,2

Diskussion. Das Studium der Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen führt zu der allgemeinen Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k (A-x), \quad [1]$$

in welcher A die ursprüngliche Menge des reagierenden Stoffes ist, x die hydrolysierte Menge am Ende der Zeit t und k eine Konstante.

¹⁾ Das ungenügende Resultat ist auf einen zufälligen Verlust bei der Analyse zurückzuführen.

Die Integration dieser Formel gibt für k

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{A-x} + C. \quad [2]$$

Wenn in der Zeit 0 der Wert von x gleich Null ist, so hat man:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}. \quad [3]$$

Wir haben aus zwei Gründen diese Formel [3] ein wenig modifiziert. Die Glycerinphosphorsäure,¹⁾ die wir bei den meisten Versuchen anwandten, war bereits einer leichten Zersetzung unterworfen und enthielt daher eine geringe Quantität Phosphorsäure. Weiterhin bedurfte es einer gewissen Zeit, bis in den Fläschchen die Temperatur von 100°, welche bei unseren Versuchen der Zeit 0 entsprechen sollte, erreicht war. Anstatt auf experimentellem Wege einen Koeffizienten der Erwärmung zu finden, der den Beobachtungszeiten entsprechende Korrekturen anzubringen gestattet hätte, haben wir es vorgezogen, die Formel zu modifizieren, indem wir nach einem bestimmten Zeitabschnitt, der vollauf ausreichte, um die Temperatur in den Fläschchen 100° erreichen zu lassen, die Quantität der gebildeten Phosphorsäure in der Lösung bestimmten. Wenn wir mit a diese Quantität der in der Zeit 0 zersetzten Glycerinphosphorsäure bezeichnen, so wird für das C der integrierten Formel [2] erhalten:

$$- \ln \frac{1}{A-a} = C$$

woher: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{A-a}{A-x} \quad [4]$

Wir haben an dieser Formel noch eine letzte Änderung angebracht. Da unsere Resultate nur eine vergleichende Bedeutung haben, haben wir an Stelle der natürlichen die dekadischen Logarithmen eingesetzt.

Tabelle I. In unseren Tabellen haben wir die Werte für A , a und x in mg der Glycerinphosphorsäure oder der Glycerinphosphate ausgedrückt. Die Werte für x sind berechnet aus den für $Mg_2P_2O_7$ gefundenen Analysendaten. Die

¹⁾ Von Kahlbaum bezogen.

Mehrzahl unserer Versuche ist mit vollkommener Übereinstimmung zweimal wiederholt worden.

§ 1. Einfluß der Säuren.

Die Tabelle II zeigt die erhaltenen Resultate für die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure durch Wasser bei 100°. Diese Zersetzung vollzieht sich in Wirklichkeit in saurem Medium durch autokatalytische Wirkung.

Tabelle II.

Zersetzung der sauren Salze.

$$A = 265,3 \quad a = 31,7 \quad A - a = 233,6.$$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
3	47,5	217,8	304	0,01013	217,6
5 $\frac{1}{4}$	59,3	206,0	546	1040	206,5
7	68,1	197,2	736	1051	198,0
10	79,0	186,3	983	983	184,4
13	94,0	171,3	1348	1037	171,8
18 $\frac{1}{2}$	115,5	149,8	1929	1042	150,9
35	163,1	102,2	3591	1026	101,9
46	185,7	79,6	4676	1016	78,4

Mittel: 0,01025

Man kann die Wasserstoffionenkonzentration, die aus der Dissoziation der Glycerinphosphorsäure selbst hervorgeht, sehr stark zurückdrängen, indem man eine von ihren sauren Gruppen durch eine Base neutralisiert. In den Glycerinphosphaten wird die restierende saure Gruppe nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert: wie Tabelle III und IV zeigen, hat die Verminderung der Wasserstoffionen eine beträchtliche Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit zur Folge. Bereits Andrian und Trillat¹⁾ haben die sehr ausgesprochene Unbeständigkeit der sauren Salze konstatiert.

¹⁾ Compt. rend., t. 126, p. 1215.

Tabelle III.

Zersetzung des sauren Natriumsalzes.

$$A = 204,6. \quad A - a = 189,1.$$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
7 $\frac{1}{2}$	72,4	132,2	1565	0,02086	130,7
10 $\frac{1}{2}$	92,6	112,0	2285	2166	112,8
14 $\frac{3}{4}$	113,7	90,9	3191	2163	91,2
22 $\frac{1}{4}$	142,3	62,3	4832	2171	63,3
37	170,6	34,0	7462	2098	33,8

Mittel: 0,02136

Tabelle IV.

Zersetzung des sauren Kaliumsalzes.

$$A = 221,6. \quad A - a = 202,8.$$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
3 $\frac{3}{4}$	56,5	165,1	893	0,02381	165,8
7 $\frac{1}{2}$	85,8	135,8	1742	2322	135,6
10 $\frac{1}{2}$	107,3	114,3	2491	2372	115,2
10 $\frac{3}{4}$	128,0	93,6	3358	2276	91,2
22 $\frac{1}{4}$	160,8	60,8	5232	2350	61,0

Mittel: 0,02340

Die entsprechenden Werte für k sind:

Glycerinphosphorsäure : 0,01026

Saures Natriumglycerinphosphat: 0,02136

Kaliumglycerinphosphat : 0,02340.

Wir erwähnen hier schon den verlangsamenden Einfluß der H-Ionen durch die stark saure Gruppe der Glycerinphosphorsäure selbst. Vergrößern wir durch Hinzufügung von Säuren die Zahl der H-Ionen, so sehen wir in der Folge, daß die Geschwindigkeit noch gehemmt wird und zwar in um so ausgesprochenerem Maße, als die Säure stärker dissoziiert.

Tabelle V.

Zersetzung in 1%iger Essigsäure.

 $A = 265,3.$ $A - a = 219,0.$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
2¼	57,3	208,0	223	0,00991	207,9
4	65,4	199,9	395	987	199,6
10	92,3	173,0	1024	1024	173,8
12½	100,7	164,6	1240	992	164,0
15½	112,7	152,6	1569	1012	153,0
31	159,0	106,3	3139	1012	106,9
40¾	181,0	84,3	4146	1016	84,5

Mittel: 0,01005

Tabelle VI.

Zersetzung in 1%iger Salzsäure.

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
5	28,1	237,2	263	0,00526	237,6
10½	43,4	221,9	558	526	222,8
13½	49,9	215,4	682	505	215,1
16¾	57,6	207,7	839	500	207,0
19¾	65,1	200,2	1000	508	199,9
33	93,3	172,0	1659	503	171,0
46	118,1	147,2	2335	507	146,9

Mittel: 0,00510

Tabelle VII.

Zersetzung in 1%iger Schwefelsäure.

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
5	31,9	233,4	307	0,00614	233,2
10	47,7	217,5	613	613	216,9
13½	59,3	206,0	849	628	206,5
16¾	67,5	197,8	1025	613	198,2
22¾	84,7	180,6	1421	624	180,5
26½	94,6	170,7	1667	628	170,5
33	111,1	154,2	2107	630	155,9

Mittel: 0,00621

Tabelle VIII.
Zersetzung in 10%iger Schwefelsäure.

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
18	47,4	144,9	849	0,00471	144,9
44	80,3	112,9	1968	447	109,3
62	103,5	88,8	2976	480	89,9
91	127,4	64,9	4338	476	65,6
115	143,3	49,9	5558	483	59,6

Mittel: 0,00471

Wir können diese verschiedenen Resultate in einer Tabelle noch einmal zusammenstellen, wo die vergleichenden Werte von k noch deutlicher hervortreten. Aus der Reaktionsgleichung deduziert Ostwald, daß man den Endpunkt einer Reaktion erhalten kann, wenn man die Zeit, in der die Hälfte der Produkte umgewandelt ist, mit 10 multipliziert. Bestimmt man diesen Zeitpunkt aus den Mittelwerten für k , so erfährt man auf einfache Weise die für die Zersetzung von 80 und 100% der Glycerinphosphorsäure nötige Zeit. Darauf weist Tabelle IX hin.

Tabelle IX.

0,1-n Lösungen hydrolysiert	Erforderliche Dauer für die Zer- setzung von:	
	80 % in Stunden	100 % in Tagen
Saures K-Salz	30	5 1/4
Saures Na-Salz	33	6
Glycerinphosphorsäure allein .	68	12
1 % Essigsäure	70	12 1/2
1 % H ₂ SO ₄	112	20
1 % HCl	138	25
10 % H ₂ SO ₄	148	26

Um festzustellen, ob diese negative Katalyse den Säuren selbst, oder den H-Ionen, die aus ihrer elektrolytischen Dissoziation hervorgehen, zugeschrieben werden soll, war es er-

forderlich, zwei Lösungen verschiedener Säuren, aber mit gleicher H-Ionenkonzentration zu vergleichen.

Dieser Versuch wurde mit isohydrischen Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure ausgeführt.

Nach der Theorie von Arrhenius ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten proportional seinem Dissoziationsgrade. Darin hat man ein einfaches Mittel für vergleichende Messungen von Ionenkonzentrationen verschiedener Elektrolyte. Unsere Salzsäure- und Schwefelsäurelösung mußten daher dieselbe elektrische Leitfähigkeit bei 100° besitzen. Zu dem Punkte gelangten wir, indem wir die Lösungen entsprechend veränderten und von 10 zu 10° die Temperatur der Lösungen allmählich steigerten. Beide Lösungen zeigten bei 100° einen Widerstand von 350 Ohm. Die Titration ergab für Schwefelsäure 8‰, für Salzsäure 2,9‰. Die durch die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure in Gegenwart dieser beiden Säurelösungen mit gleicher Wasserstoffionenkonzentration erhaltenen Resultate haben unseren Erwartungen vollkommen entsprochen, indem sie zeigten, welche Rolle die H-Ionen bei der durch die Säuren hervorgerufenen negativen Katalyse spielen.

Tabelle X.

Hydrolyse in isohydrischer Lösung.

Wir geben hier die Resultate in mg $Mg_2P_2O_7$.

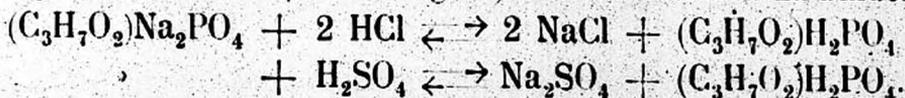
l in Stunden	HCl 2,9‰ W = 350 Ohm	H_2SO_4 8‰ W = 350 Ohm
1	5,4	5,1
5	9,6	9,7
10	14,4	14,1
14½	18,5	18,2
21	23,7	23,8
43½	37,2	36,3

§ 2. Einfluß von Salzen.

Bevor wir die Schlüsse besprechen, zu denen uns unsere Resultate geführt haben, wollen wir diese so darstellen, wie sie erhalten sind.

Wirkung der Chloride und Sulfate.

Anstatt die Geschwindigkeit der Zersetzung der Glycerinphosphorsäure zu untersuchen, indem man von einer käuflichen Lösung ausgeht, kann man sich einer titrierten Natriumglycerinphosphatlösung bedienen, der man eine genau abgemessene Menge Säure zusetzt, die nötig ist, um das Natrium zu binden:



Eine unter diesen Bedingungen ausgeführte Hydrolyse zeigt uns den Einfluß von äquivalenten Lösungen von NaCl und Na₂SO₄.

Tabelle XI.

Hydrolyse in Gegenwart von NaCl.

A = 185,4. A - a = 178,8.

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A-a}{A-x}$	K	A - x berechnet
3	18,8	166,6	307	0,01023	166,6
7	35,0	150,4	752	1074	151,2
11,5	48,7	135,7	1198	1081	137,4
13	56,1	129,3	1408	1083	127,9
21	74,1	111,3	2060	980	108,1
36	110,0	75,4	3750	1041	75,4
46	124,0	61,4	4642	1010	59,3

Mittel: 0,01041

Tabelle XII.

Hydrolyse in Gegenwart von Na₂SO₄.

A = 185,4. A - a = 175,8.

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A-a}{A-x}$	K	A - x berechnet
7	53,1	132,3	1234	0,01762	132,3
9	63,5	121,9	1591	1767	122,7
13	81,2	104,2	2272	1747	103,8
18	101,5	83,9	3212	1784	84,7
21	111,1	74,3	3740	1780	75,0
36 $\frac{1}{4}$	145,6	39,8	6451	1757	39,7
46	157,7	27,7	8025	1744	26,7

Mittel: 0,01760

Die für die Konstante k gefundenen Mittelwerte sind:

- Säure allein : 0,01026
 , + NaCl : 0,01041
 , + Na₂SO₄ : 0,01760.

Während die Wirkung der Chlorid \acute{e} fast gleich Null ist, ist diejenige der Sulfate beträchtlich. Der Einfluß ist ein ganz anderer, wie man ersieht, wenn man die Wirkung dieser selben Salze auf die Zersetzung des Natriumglycerinphosphates untersucht. Um diese Wirkung zu erhalten, genügt es, zur titrierten Lösung des neutralen Glycerinphosphates eine der Hälfte des Natriums äquivalente Säuremenge zuzufügen.

Tabelle XIII.

Hydrolyse des sauren Salzes bei Gegenwart von 0,1-n-NaCl.

$$A = 208,3. \quad A - a = 198,9.$$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
3 $\frac{1}{4}$	38,3	170,0	683	0,02101	170,0
8	73,9	134,4	1703	2128	135,1
12 $\frac{1}{2}$	98,6	109,7	2584	2100	109,9
14 $\frac{1}{4}$	107,2	101,2	2938	2068	99,8
15 $\frac{1}{2}$	114,5	93,9	3362	2104	95,1

Mittel: 0,02100

Tabelle XIV.

Hydrolyse des sauren Salzes bei Gegenwart von 0,1-n-Na₂SO₄.

$$A = 208,3. \quad A - a = 198,9.$$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
3	37,2	171,2	652	0,02173	171,0
6 $\frac{1}{4}$	64,1	144,2	1388	2220	145,2
8	76,7	131,7	1791	2238	132,9
12 $\frac{1}{4}$	100,2	108,1	2640	2163	107,4
15 $\frac{1}{2}$	115,9	92,5	3326	2147	96,9

Mittel: 0,02188

Mittelwerte von k:

Saures Natriumsalz allein	:	0,02136
»	+ NaCl	: 0,02100
»	+ Na ₂ SO ₄	: 0,02188.

Der Einfluß der Salze kann hier gleich Null gesetzt werden. Diese Verschiedenheit in der Wirkung derselben Elemente auf die Säure und das saure Salz würde schwer zu erklären sein, wenn man dem Anion SO₄ einen beschleunigenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zuschreiben mußte. Wir glauben diese Wirkung sehr viel einfacher als das Resultat der doppelten Zersetzung erklären zu können, welche, wie wir später sehen werden, durch Zufügung von Salzen eintritt und begleitet wird von einer Änderung des Säuregrades, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration.

Bevor wir darauf zurückkommen, geben wir eine Tabelle, aus der die Gleichheit der Wirkung der verschiedenen Kationen zu ersehen ist und zugleich der geringe Einfluß, den sie auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben.

Zu einer gegebenen Menge Glycerinphosphorsäure haben wir äquivalente Mengen von Salzen mit gewöhnlichem Anion gegeben und bewirkten die Hydrolyse in einer 0,1-Normalösung dieser Salze.

Die Tabelle gibt in Milligramm die Quantität der zersetzten Glycerinphosphorsäure am Ende der 10. und 24. Stunde an.

Tabelle XV.

t in Std.	Säure allein	KCl	AmCl	NaCl	LiCl	MgCl ₂	CdCl ₂
10	31,7	35,0	35,6	32,1	30,0	32,6	32,9
24	68,6	76,9	72,7	72,9	73,0	72,6	72,3

Wie man sieht, ist die Wirkung der Kationen im Sinne der Beschleunigung minimal. Sie scheint nicht von der Valenz des Elementes abhängig zu sein; nur das Kalium scheint ein klein wenig stärker zu wirken, wie wir das schon bei der Zersetzung des sauren Salzes beobachtet haben.

Diese Wirkung der Kationen vergrößert sich indessen unbedeutend mit der Konzentration.

Tabelle XVI.

Einfluß des NaCl bei verschiedenen Konzentrationen.

t in Stunden	Säure allein	Konzentration des NaCl			
		$n/50$	$n/10$	$n/2$	$n/1$
10	31.7	31.5	32.1	35,8	37,5
24	68.6	72.2	72.9	82.0	88,2

Anionen. Wir wählten für die Untersuchung Salze mit gewöhnlichem Kation, aber mit verschiedenen Anionen, entsprechend ein-, zwei- und dreibasischen Säuren.

Wir haben die Wirkung dieser Salze in 0,1-n-Lösung auf eine 0,15-n-Glycerinphosphorsäurelösung verglichen. Tabelle XVII enthält die darauf bezüglichen Resultate.

Die Salze mit den Anionen Cl, Br, J, NO_3 haben auf die Zersetzung einen gleichen, ein wenig beschleunigenden Einfluß. Dagegen vergrößert sich die Geschwindigkeit sehr stark durch Hinzufügung anderer Salze, in verschiedenem Verhältnis:



Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt hierfür eine einfache Erklärung.

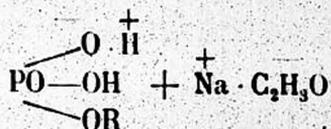
Tabelle XVII.

t in Std.	Säure allein	KCl	KBr	KI	KNO_3	K_2SO_4	KO_x^2	KCi^3	KA
10	31,7	34,8	31,3	31,7	33,5	43,6	50,4	56,8	64,7
24	68,6	76,9	75,5	76,1	75	92,9	97,8	107,1	111,0
Leitfähigkeit	—	100	100	—	99,6	65,1	19,7	1,66	0,42

Die Theorien von Arrhenius haben die Vorstellungen von den Reaktionen zwischen Salzen und Säuren vollkommen

¹⁾ O_x , Ci und A bedeuten die Anionen der Oxalsäure, Citronensäure und Essigsäure.

geändert. Diese Reaktionen weisen auf Mischungen von Ionen hin und werden durch die Gesetze vom Gleichgewicht, je nach ihrer Art, bestimmt. Die Glycerinphosphorsäure ist gleichzeitig eine starke und schwache Säure und kann möglicherweise als eine Mischung von zwei verschiedenen Ionen: H^+ und HRPO_2 , aufgefaßt werden. Das Hinzufügen eines Neutralsalzes, wie NaCl , verändert keineswegs diese Dissoziation, weil diese ebenso groß ist wie bei der Salzsäure. Wenn wir dagegen zu einer Lösung der Glycerinphosphorsäure eine bestimmte Quantität Natriumacetat zusetzen, verändern wir stark die Konzentration der Ionen H^+ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$:



Da die Essigsäure nur schwach dissoziiert ist, kann die Konzentration dieser beiden Ionen H^+ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$ den durch das Gleichgewichtsgesetz bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, ohne wieder in nichtdissoziierte Essigsäure überzugehen, was eine Verminderung der H-Ionenzahl nach sich zieht.

Waren einmal die Beziehungen der Reaktionsgeschwindigkeit zur H-Ionenkonzentration gegeben, so mußten wir nach dem Hinzufügen dieser Salze eine Beschleunigung zu finden erwarten und zwar in demselben Maße, als die entsprechende Säure weniger stark dissoziiert ist, oder was dasselbe ist, daß die elektrische Leitfähigkeit schwächer wird. Dieses soll die Tabelle XVII beweisen, wo die Leitfähigkeit der Salzsäure zum Vergleich genommen wurde.

§ 3. Einfluß der Temperatur.

Die Temperatur tritt, wie wir erwarten konnten, als sehr wichtiger beschleunigender Faktor auf. Die Tabelle XVIII zeigt die Resultate der Hydrolyse des sauren Natriumsalzes bei der Temperatur von 98° .

Diese Verminderung um 2° bewirkt ein Sinken des Wertes von k von 0,02136 auf 0,01657.

Tabelle XVIII.

Hydrolyse bei 98°. — Einfluß der Temperatur.

$A = 217.0.$

$A - a = 212.7.$

t in Std.	x	A - x gefunden	$\log \frac{A - a}{A - x}$	K	A - x berechnet
1	7,8	204,9	162	0,01620	204,7
4 ¹ / ₂	33,7	179,0	748	1662	179,2
6 ¹ / ₂	47,3	165,4	1091	1678	166,0
9	62,0	150,7	1496	1660	150,9
11	73,4	139,3	1837	1670	139,7
15	92,5	120,2	2478	1652	120,0

Mittel: 0,01657

Schlußfolgerungen.

Die Zersetzung der Glycerinphosphorsäure steigert sich bedeutend in dem Maße, als die Temperatur steigt.

Bei derselben Temperatur vermindert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit, während die H-Ionenkonzentration sich vergrößert. Die sauren Glycerinphosphate sind weniger beständig. Der Einfluß der Salze auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ist abhängig von ihrer Wirkung auf die H-Ionenkonzentration.