

### 234. Gerhart Jander und Heinz Immig: Über die Feststellung des Verlaufes von Reaktionen und der Reaktionsgeschwindigkeit durch moderne konduktometrische Methoden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]  
(Eingegangen am 22. April 1936.)

#### 1) Allgemeine Vorbemerkungen.

Die Methoden und Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen<sup>1)</sup> und -titrationen mit visueller Beobachtung sind in letzter Zeit bedeutend vervollkommenet worden, so daß ihre Verwendungsmöglichkeit erheblich gesteigert werden konnte. Neuere Arbeiten<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß man in der Lage ist, sowohl absolut kleine Leitfähigkeitsänderungen als auch relativ kleine Änderungen der Leitfähigkeit in gut leitenden Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit zu messen. Es ist gelungen, die Leitfähigkeitstitration zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen z. B. bis herab zu 0.04  $\gamma$  Arsen zu verwenden. Ebenfalls war es möglich, Neutralisations- und Fällungsreaktionen bei einem 500-fachen Überschuß an indifferentem Fremdelektrolyt konduktometrisch zu verfolgen. Die durchgearbeiteten Beispiele zeigen deutlich, welche neuen Möglichkeiten durch die erweiterten konduktometrischen Methoden der analytischen Chemie eröffnet worden sind. Diese Tatsachen führten uns dazu, den Ablauf chemischer Reaktionen in Lösung durch Messung der Leitfähigkeit zu beobachten, auch wenn hierbei nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit eintritt.

Konduktometrische Messungen sind für die Verfolgung einer chemischen Reaktion besonders geeignet, weil sie auf keinen Fall einen Eingriff in das reagierende System bedeuten, und weil das Fortschreiten der Reaktion in jedem Augenblick bei den Methoden mit visueller Beobachtung durch einfaches Ablesen des Ausschlages eines Galvanometerzeigers gemessen werden kann. Man braucht also nicht erst eine bestimmte Menge des Reaktionsgemisches herauszupipettieren und abzuschrecken oder ähnliche zeitraubende Manipulationen vorzunehmen. Es ist selbstverständlich, daß diese Methode nur zur Messung von Reaktionen angewandt werden kann, bei denen Ionen entstehen oder verschwinden. Als Beispiele für die Anwendbarkeit konduktometrischer Methoden mit visueller Beobachtung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden von uns 2 Reaktionstypen untersucht: 1) die Ester-Verseifung in gepufferten Lösungen und ihre Beschleunigung durch organische Katalysatoren und 2) der Zerfall von Trichlor-essigsäure<sup>3)</sup> bei 100°:  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$ . Die Ester-Hydrolyse wurde am Mandelsäure-methylester und am Buttersäure-methylester durchgeführt. Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeit und der Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten der Lösungen gemessen, und der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen, visuelle und akustische Methoden, 2. Aufl., Stuttgart 1934, Verlag F. Enke.

<sup>2)</sup> G. Jander u. J. Harms, Angew. Chem. 48, 267 [1935]. G. Jander u. A. Ebert, Ztschr. Elektrochem. 11, 790 [1935].

<sup>3)</sup> Die Untersuchungen über den Zerfall der Trichlor-essigsäure wurden von Fr. Meyer bereits im Jahre 1933 in Göttingen ausgeführt.

bestimmt. Die Änderung des Reaktionsverlaufes und der Reaktionsgeschwindigkeit der Ester-Hydrolyse durch organische Katalysatoren lassen sich ebenfalls durch die konduktometrische Methode leicht feststellen. Wir haben die Verseifung des Buttersäure-methylesters in gepufferten Lösungen mit einem Leber-Esterase enthaltenden Präparat katalysiert und die Beschleunigung und den geänderten Reaktionsverlauf eindeutig gemessen.

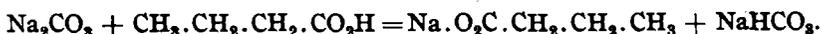
## 2) Grundlagen für die konduktometrische Messung eines Reaktionsverlaufes in gepufferten Lösungen.

Die Spaltung der Trichlor-essigsäure und die Ester-Verseifung in einem Puffergemisch mit konstantem  $p_H$ -Wert kann man als monomolekulare bzw. als pseudo-monomolekulare Reaktion ansprechen. Der Verlauf einer Reaktion 1. Ordnung wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\ln c_0/c = k \times t \quad \text{oder} \quad k = 2.303/t \times \log c_0/c.$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  braucht man nur das Verhältnis der Konzentrationen zu kennen. Dies erreicht man durch direkte Messung der Konzentrationen oder durch Messung physikalischer Größen, die den Konzentrationen direkt proportional sind. In Puffergemischen ist die Änderung der Leitfähigkeit proportional der Konzentrationsänderung des Esters. Bei der Verseifung von Buttersäure-methylester in einer Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung wird die entstehende Buttersäure durch Ammoniumhydroxyd neutralisiert; die dem Puffer-Gleichgewicht entsprechende Menge der Base wird aus dem undissoziiert gelösten Ammoniak nachgebildet. Die Leitfähigkeitsänderung wird also hervorgerufen durch die entstehenden Ammonium- und Butyrat-Ionen. Das Verhältnis der Anfangskonzentration des Esters dividiert durch die Konzentration in einem beliebigen Augenblick  $c_0/c$  ist dann gleich dem Verhältnis der gesamten Leitfähigkeitsänderung dividiert durch die noch bis zum Schluß der Reaktion erfolgende Leitfähigkeitsänderung des Systems. Bei konduktometrischen Messungen mit visueller Beobachtung ist die Leitfähigkeitsänderung der Lösung proportional der Ausschlagsänderung des benutzten Galvanometers. Der Quotient der Ester-Konzentrationen ist dann:  $c_0/c = a_0 - b/a - b$  wenn  $a_0 =$  den Anfangsausschlag,  $a =$  den Ausschlag zu einem beliebigen Zeitpunkt und  $b =$  den Ausschlag am Ende der Reaktion bedeuten.

Die Gleichung für die monomolekulare Reaktion erhält dann die Form:  $k = 2.303/t \times \log a_0 - b/a - b$ . Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten braucht man nur, zu beliebigen Zeitpunkten die Ausschläge des Galvanometers abzulesen, muß aber die Lösung zu Ende reagieren lassen, um den Endwert der Leitfähigkeit zu bestimmen. Bei Verwendung anderer Pufferlösungen wird die Leitfähigkeitsänderung natürlich durch neue Sekundär-Reaktionen bewirkt. Bei der Verseifung in einer Sodalösung wird die freiwerdende Buttersäure in Natriumbutyrat übergeführt, und es entsteht Bicarbonat:



Der Ersatz der Carbonat-Ionen durch Bicarbonat- und Butyrat-Ionen ergibt eine Abnahme der Leitfähigkeit. Das Verhältnis der Ester-

Konzentrationen ist wie vorher:  $c_0/c = a_0 - b/a - b$ . Es lassen sich theoretisch alle Puffergemische für die konduktometrische Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Ester-Hydrolyse verwenden, nur dürfen bei einem Ionen austauschenden System, wie es im Fall des Carbonat-Puffers vorliegt, die Wanderungsgeschwindigkeiten der entstehenden und verschwindenden Ionenarten nicht gerade völlig gleich sein. Ob man eine genügende Leitfähigkeitsänderung bei der Ester-Hydrolyse erhält, läßt sich durch eine konduktometrische Titration der Pufferlösung mit der entsprechenden Säure feststellen. Es wurde durch Titrationsen einer Anzahl Pufferlösungen mit einer bestimmten Buttersäure-Lösung gefunden, daß sich die Leitfähigkeit proportional der zugegebenen Säuremenge ändert, und daß einige Pufferlösungen infolge zu geringer Leitfähigkeitsänderung keine gut auszuwertenden Meßergebnisse ermöglichen. So bringt die Verwendung von Borat-Puffer bei der Verseifung von Buttersäure-Estern keine gut meßbaren Leitfähigkeitsänderungen mit sich; etwas größer ist die Änderung der Leitfähigkeit bei Verwendung von Alkaliphosphat-Lösungen. Gute Messungen kann man in Natriumcarbonat-, Natriumcarbonatbicarbonat- und in Natronlauge-Lösungen ausführen. In Ammoniak-Ammoniumchlorid-Gemischen entstehen infolge der Verseifung neue Ionenarten, so daß sich große Leitfähigkeitsänderungen ergeben. Die Hydrolyse des Mandelsäure-esters kann wegen der geringen Wanderungsgeschwindigkeit des großen Mandelsäure-Anions auch in einer Natriumborat-Lösung konduktometrisch verfolgt werden.

Für die Spaltung der Trichlor-essigsäure gilt ebenfalls die oben aufgestellte Formel. Die Leitfähigkeitsabnahme ist in diesem Fall sehr groß, so daß die soeben erwähnten Komplikationen nicht in Erscheinung treten.

### 3) Beschreibung der Apparatur.

Die konduktometrischen Messungen wurden mit einer 50-Perioden-Synchron-Gleichrichtermaschine ausgeführt<sup>4)</sup>. Die Maschine erzeugt einen 50-Perioden-Wechselstrom, der einer Wheatstoneschen Brückenordnung zugeführt wird und in dem Meßzweig, in welchem an Stelle des sonst üblichen Telephons das Galvanometer liegt, durch eine auf der Motorwelle laufende Vorrichtung mechanisch gleichgerichtet wird. Dadurch wird die Benutzung beliebig empfindlicher Gleichstrom-Meßinstrumente gestattet. Als Galvanometer wurde ein Instrument von Siemens u. Halske mit einer maximalen Empfindlichkeit von  $10^{-6}$  Amp./1<sup>0</sup> und einem inneren Widerstand von 100 Ohm benutzt. Die Ester-Verseifung in gepufferten Lösungen ist eine Reaktion in Gegenwart von viel Fremdelektrolyt. Es gelten daher die von G. Jander und A. Ebert<sup>5)</sup> beschriebenen Voraussetzungen für Leitfähigkeitsmessungen in Gegenwart von viel indifferentem Fremdelektrolyt. Bei gewöhnlichen Leitfähigkeitstitrationsen von Lösungen mit einem Widerstand von 40---100 Ohm ist auf entsprechende Anpassung der Widerstandsverhältnisse des Meßinstrumentes, der Meßbrücke usw. zu achten, damit die Proportionalität zwischen Leitfähigkeitsänderung und Änderung des Zeigerausschlages gewahrt bleibt. Die Gesamtleitfähigkeit der Lösung ändert sich aber im vorliegenden Falle nur um relativ kleine Beträge, so daß in diesem Falle auch Galvanometer mit höherem inneren Widerstand und hoher Empfindlichkeit verwendet werden

<sup>4)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, l. c., S. 32. Die Apparaturen zur konduktometrischen Messung mit visueller Beobachtung haben wir von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen bezogen.

<sup>5)</sup> l. c., S. 791.

können, und trotzdem die gewünschte Proportionalität gewahrt bleibt. Die Messungen an konzentrierten Lösungen in einem normalen Leitfähigkeitsgefäß können bei Verwendung eines 50-Perioden-Wechselstroms durch Polarisationen gestört werden, wenn der Widerstand der Lösungen unter 40 Ohm sinkt. Es wurde daher das in Abb. 1 skizzierte Gefäß mit hoher Widerstandskapazität benutzt. Der Inhalt des Gefäßes beträgt 40 ccm. Die gut platinirten Elektroden haben einen Durchmesser von 1.5 cm und 12 cm Abstand. Die aufwärts gebogenen Stromzuführungen gestatten eine bequeme Ausführung der Messung in einem Wasser-Thermostaten. Das Gefäß ist mit einem einmal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, um die Verdunstung des Wassers möglichst weitgehend herabzusetzen und dadurch Fehlerquellen auszuschalten. Für die ständige Durchmischung der Flüssigkeit wurde durch einen elektrisch betriebenen Schrauben-Rührer gesorgt.

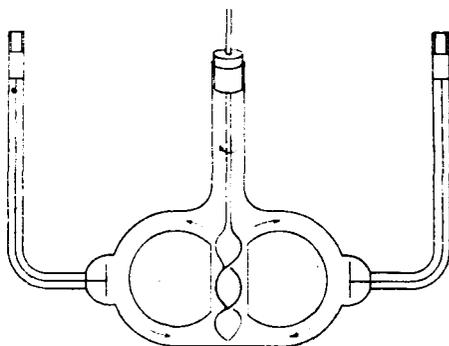


Abb. 1.

Bei konduktometrischen Messungen in Gegenwart von viel Fremdelektrolyt ist unbedingt auf Temperaturkonstanz zu achten. Kleine Temperaturschwankungen ändern die Leitfähigkeit des Puffergemisches und können dadurch falsche Resultate bewirken. In Elektrolyt-Lösungen ruft eine Temperaturschwankung von 0.1° eine Leitfähigkeitsänderung von 0.25% hervor. Die Leitfähigkeitsänderung der Ester-Verseifung in Puffergemischen beträgt aber oft nur 1—2% der gesamten Leitfähigkeit. Die Konstanz der Temperatur muß daher in stärkerem Maße gewahrt bleiben, als es für eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit allgemein üblich ist. Die Messungen wurden in einem elektrisch geheizten Thermostaten mit selbständiger Temperaturregelung ausgeführt. Die Temperaturschwankungen im Thermostaten haben  $\frac{1}{100}^{\circ}$  nicht überschritten.

Die Spaltung der Trichlor-essigsäure bei 100° wurde in einem anderen Leitfähigkeitsgefäß vorgenommen. Die absolute Änderung der Leitfähigkeit ist sehr groß. Auf die Temperaturkonstanz braucht man wegen des Fehlens von Fremdelektrolyt nicht in dem Maße zu achten wie bei der Ester-Verseifung. Es wurde deshalb die von G. Jander und O. Pfundt beschriebene Siedeapparatur<sup>6)</sup> benutzt.

#### 4) Die Ester-Verseifung.

Die Geschwindigkeit der Ester-Verseifung wurde an 2 häufig für ähnliche Zwecke dienenden Vertretern dieser Verbindungsklasse gemessen, am Mandelsäure-methylester und am Buttersäure-methylester.

Die Hydrolyse des Mandelsäure-esters wurde im Thermostaten bei 50° untersucht. Als Puffergemisch zur Konstanthaltung der Wasserstoffionen-Konzentration dienten Lösungen von Borax, Borax-Lösung und Natronlauge und eine Phosphat-Lösung<sup>7)</sup>. Der  $p_H$ -Wert der Lösungen wurde vor und nach jedem Versuch mittels der Wasserstoff-Elektrode gemessen. Er änderte sich während keines Versuches stärker als um 0.3  $p_H$ . Es ist

<sup>6)</sup> l. c., S. 37.

<sup>7)</sup> H. Jörgensen, Wasserstoffionenkonzentration (Verlag Th. Steinkopff, 1935), S. 158.

nach Möglichkeit die Anwendung eines allzu hohen Puffer-Überschusses zu vermeiden, damit die durch etwaige Temperaturschwankungen auftretenden Beeinflussungen der Leitfähigkeit nicht unnötig vergrößert werden. Ein 5—10-molarer Überschuß genügt, um den  $p_H$ -Wert in den erforderlichen Grenzen konstant zu halten und dadurch der Ester-Verseifung einen monomolekularen Verlauf zu erteilen.

Bei der Spaltung in Borax-Lösung wurden 25 ccm 0.1-m. Borax-Lösung, 5 ccm Wasser im Leitfähigkeitsgefäß und in einem besonderen Reagensglas 10 ccm 0.05-m. Mandelsäure-methylester-Lösung im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur 50° vorgewärmt. Zum Beginn der Messung wurde die Esterlösung in das Leitfähigkeitsgefäß gegossen und gleichzeitig mit der Leitfähigkeitsmessung begonnen. Als Ausgangspunkt für die Zeitmessung wurde immer der Augenblick der ersten Ablesung am Galvanometer unmittelbar nach dem Zusammengießen der Lösungen gewählt. In der Tabelle 1 ist die Verfolgung der Ester-Verseifung bei 50° durch konduktometrische Messung und ihre Auswertung wiedergegeben. Der  $p_H$ -Wert sank hierbei von 9.1 zu Beginn bis auf 8.85 am Ende der Messung.

Tabelle 1.

Verseifung von Mandelsäure-methylester in Borax-Lösung ( $p_H = 9.1$ ).

Min.	Ablesung am Galvanometer	$\log a_0 - b/a - b$	k	Konstante aus einer 2. Messung	
				Min.	k
0	94.2	—	—	2	$(6.80 \times 10^{-2})$
2	91.1	0.0792	$(9.10 \times 10^{-2})$	7	$(6.88 \times 10^{-2})$
4	88.2	0.1461	$(8.26 \times 10^{-2})$	12	$(6.65 \times 10^{-2})$
10	83.0	0.3010	$(6.95 \times 10^{-2})$	17	$(6.50 \times 10^{-2})$
17	79.3	0.4594	$5.14 \times 10^{-2}$	27	$5.86 \times 10^{-2}$
23	77.0	0.5977	$5.96 \times 10^{-2}$	32	$5.95 \times 10^{-2}$
33	74.8	0.7924	$5.54 \times 10^{-2}$	37	$5.84 \times 10^{-2}$
39	73.8	0.9217	$5.44 \times 10^{-2}$	42	$5.63 \times 10^{-2}$
48	72.8	1.1055	$5.30 \times 10^{-2}$	47	$5.46 \times 10^{-2}$
56	71.9	1.384	$5.68 \times 10^{-2}$	52	$5.28 \times 10^{-2}$
62	71.6	1.539	$5.70 \times 10^{-2}$	62	$5.28 \times 10^{-2}$
73	71.2	1.907	$6.00 \times 10^{-2}$	67	$5.25 \times 10^{-2}$
90	70.8	—	—	72	$5.36 \times 10^{-2}$
120	70.9	—	—	—	—
			$5.58 \times 10^{-2}$		$5.73 \times 10^{-2}$

Die starken Abweichungen der ersten k-Werte sind bei Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten ganz allgemein. Im vorliegenden Fall wurden die abnormen Werte sicherlich durch eine beim Zusammengießen der Lösungen unvermeidliche, kleine Temperaturänderung verursacht. Beim Errechnen des Mittelwertes der Konstanten sind diese Werte (in der Tabelle eingeklammert) nicht berücksichtigt worden. Den Mandelsäure-methylester haben wir noch in 3 weiteren Pufferlösungen verseift. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom  $p_H$ -Wert zeigte sich klar. Bei den folgenden Versuchen wurde dieselbe Ester-Menge wie vorher im gleichen Reaktionsgefäß verseift, geändert wurde nur das Puffergemisch. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Verseifung in Natronlauge-Borax-Lösung, Phosphat- und Borax-Lösung wieder.

Tabelle 2.  
Verseifung von Mandelsäure-methylester in verschiedenen Pufferlösungen bei 50°.

Puffer: 15 ccm 0.2-n. Borax 5 ccm 0.2-n. NaOH pH = 9.78—9.5			Puffer: 25 ccm 0.2-n. Borat*) pH = 8.97—8.75			Puffer: 30 ccm 0.2-n. Phosphat**) pH = 7.63—7.35			
Min.	k	Min.	k	Min.	k	Min.	k	Min.	k
1	$1.36 \times 10^{-1}$	1	$1.67 \times 10^{-1}$	1	$4.70 \times 10^{-3}$	3	$(6.08 \times 10^{-3})$	2	$(3.66 \times 10^{-3})$
1.5	$1.60 \times 10^{-1}$	2	$1.71 \times 10^{-1}$	3	$4.30 \times 10^{-3}$	5	$4.53 \times 10^{-3}$	4	$(5.00 \times 10^{-3})$
2	$1.31 \times 10^{-1}$	3	$1.69 \times 10^{-1}$	5	$4.44 \times 10^{-3}$	7	$5.00 \times 10^{-3}$	7	$(2.90 \times 10^{-3})$
3	$1.38 \times 10^{-1}$	4	$1.66 \times 10^{-1}$	7	$4.48 \times 10^{-3}$	12	$5.10 \times 10^{-3}$	12	$(2.48 \times 10^{-3})$
4	$1.36 \times 10^{-1}$	5	$1.60 \times 10^{-1}$	12	$4.84 \times 10^{-3}$	22	$4.76 \times 10^{-3}$	15	$1.06 \times 10^{-3}$
6	$1.28 \times 10^{-1}$	6	$1.75 \times 10^{-1}$	18	$5.00 \times 10^{-3}$	27	$4.64 \times 10^{-3}$	25	$1.34 \times 10^{-3}$
8	$1.29 \times 10^{-1}$	7	$1.68 \times 10^{-1}$	23	$5.26 \times 10^{-3}$	33	$4.55 \times 10^{-3}$	35	$1.10 \times 10^{-3}$
10	$1.34 \times 10^{-1}$	8	$1.90 \times 10^{-1}$	28	$5.04 \times 10^{-3}$	38	$4.40 \times 10^{-3}$	40	$1.24 \times 10^{-3}$
12	$1.46 \times 10^{-1}$	9	$1.88 \times 10^{-1}$	33	$4.85 \times 10^{-3}$	49	$4.46 \times 10^{-3}$	50	$1.09 \times 10^{-3}$
14	$1.67 \times 10^{-1}$	10	$1.76 \times 10^{-1}$	43	$4.75 \times 10^{-3}$	59	$4.56 \times 10^{-3}$	63	$0.99 \times 10^{-3}$
16	$2.06 \times 10^{-1}$	12	$1.60 \times 10^{-1}$	56	$4.72 \times 10^{-3}$	70	$4.84 \times 10^{-3}$	83	$0.84 \times 10^{-3}$
18	$2.08 \times 10^{-1}$	16	$2.00 \times 10^{-1}$	68	$5.30 \times 10^{-3}$	75	$5.38 \times 10^{-3}$	106	$0.80 \times 10^{-3}$
25	$1.91 \times 10^{-1}$							116	$0.88 \times 10^{-3}$
								133	$0.89 \times 10^{-3}$
								156	$0.80 \times 10^{-3}$
									$0.99 \times 10^{-3}$
									$1.03 \times 10^{-3}$

\*) Die Borat-Lösung ist nicht mit der in Tabelle 1 erwähnten Borax-Lösung identisch.

\*\*) Die Phosphat-Lösung besteht aus einem Teil primärer und zwei Teilen sekundärer Natriumphosphat-Lösung.

Die bei verschiedenen  $p_H$ -Werten gefundenen Konstanten zeigen deutlich das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Hydroxylionen-Konzentration.

Als zweites Beispiel der Ester-Verseifung haben wir die Hydrolyse des Buttersäure-methylesters untersucht. Die bekannte und bereits erwähnte Abhängigkeit von der Hydroxylionen-Konzentration und von der Temperatur wurde durch die gefundenen Ergebnisse bestätigt. Außerdem haben wir die Spaltung des Esters in einem Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer durch Leber-Esterase katalysiert und fanden, daß der Zusatz von Enzym außer der Beschleunigung eine vollkommene Änderung des Reaktionsmechanismus bewirkt.

Weiter oben ist schon erwähnt worden, daß ein Borat-Puffer zur konduktometrischen Messung der Verseifung von Buttersäure-ester nicht geeignet ist. Bei den vorliegenden Versuchen wurde der Buttersäure-ester in Natronlauge-, Natriumcarbonat-, Natriumcarbonat-bicarbonat- und in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösungen gespalten. Die Konzentration der Natronlauge betrug das 10-fache der Ester-Konzentration. Dadurch wurde die Hydroxylionen-Konzentration praktisch konstant gehalten, und die Reaktion nahm einen monomolekularen Verlauf. — Die Verseifungsgeschwindigkeit ist in 0.1- und 0.01-n. Natronlauge gemessen worden. Die für die Geschwindigkeitskonstante erhaltenen Werte sind trotz der verschiedenen Ester-Konzentration miteinander vergleichbar, weil die Konstante einer Reaktion 1. Ordnung von der Anfangskonzentration unabhängig ist. Die Verseifung in Carbonat- oder Carbonat-bicarbonat-Lösungen wurde in einem normalen Leitfähigkeitsgefäß mit einem Elektrodenabstand von 3 cm

Tabelle 3.  
Verseifung von Buttersäure-methylester in verschiedenen Pufferlösungen.

Puffer: 0.1-n. NaOH		0.01-n. NaOH		0.1-n. $\text{Na}_2\text{CO}_3$		0.05-n. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.05-n. $\text{NaHCO}_3$	
Ester: 0.01-n. $p_H$ : 12.9 $t = 20^\circ$		Ester: 0.001-n. $p_H$ : 12 $t = 20^\circ$		Ester: 0.008-n. $p_H$ : 11.0—10.73 $t = 20^\circ$		Ester: 0.008-n. $p_H$ : 9.85—9.66 $t = 50^\circ$	
Min.	k	Min.	k	Min.	k	Min.	k
0.5	$4.45 \times 10^{-1}$	1	$3.22 \times 10^{-2}$	4	$(2.6 \times 10^{-2})$	2	$(2.9 \times 10^{-2})$
1	$4.33 \times 10^{-1}$	2	$3.30 \times 10^{-2}$	9	$(1.93 \times 10^{-2})$	5	$(3.14 \times 10^{-2})$
1.5	$4.14 \times 10^{-1}$	5	$3.52 \times 10^{-2}$	13	$(1.80 \times 10^{-2})$	11	$2.59 \times 10^{-2}$
2	$4.02 \times 10^{-1}$	10	$4.15 \times 10^{-2}$	23	$1.34 \times 10^{-2}$	14	$2.56 \times 10^{-2}$
3	$4.06 \times 10^{-1}$	15	$3.73 \times 10^{-2}$	30	$1.23 \times 10^{-2}$	17	$(3.42 \times 10^{-2})$
4	$4.08 \times 10^{-1}$	20	$3.42 \times 10^{-2}$	38	$1.24 \times 10^{-2}$	23	$2.14 \times 10^{-2}$
5	$4.18 \times 10^{-1}$	25	$3.54 \times 10^{-2}$	46	$1.18 \times 10^{-2}$	30	$2.19 \times 10^{-2}$
6	$4.22 \times 10^{-1}$	30	$3.46 \times 10^{-2}$	64	$1.02 \times 10^{-2}$	34	$2.01 \times 10^{-2}$
7	$4.23 \times 10^{-1}$	40	$3.18 \times 10^{-2}$	68	$1.09 \times 10^{-2}$	42	$2.18 \times 10^{-2}$
8	$3.85 \times 10^{-1}$	50	$2.58 \times 10^{-2}$	78	$1.04 \times 10^{-2}$	50	$2.16 \times 10^{-2}$
10	$3.57 \times 10^{-1}$	70	$2.75 \times 10^{-2}$	91	$1.00 \times 10^{-2}$	60	$2.19 \times 10^{-2}$
				108	$0.93 \times 10^{-2}$	72	$2.16 \times 10^{-2}$
				132	$0.87 \times 10^{-2}$	78	$2.07 \times 10^{-2}$
						90	$2.23 \times 10^{-2}$
$4.16 \times 10^{-1}$		$3.49 \times 10^{-2}$		$0.99 \times 10^{-2}$		$2.24 \times 10^{-2}$	

und einer Elektrodenoberfläche von je  $\sim 2$  qcm ausgeführt. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Messung erhöht. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit sind die Messungen bei  $20^\circ$  ausgeführt worden, nur die Verseifung im Carbonat-bicarbonat-Gemisch wurde bei  $50^\circ$  vorgenommen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Hydroxylionen-Konzentration besteht.

Den Temperaturkoeffizienten der Ester-Verseifung haben wir an einer Meßreihe mit einem Natriumcarbonat-Puffer dargelegt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde bei  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $50^\circ$  gemessen. Die reagierende Lösung war 0.1-n. an Natriumcarbonat und 0.008-n. an Ester. Ausgeführt wurden die Messungen in dem beschriebenen Leitfähigkeitsgefäß mit einem Elektrodenabstand von 3 cm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.  
Temperaturabhängigkeit der Verseifung von Buttersäure-ester.

Temperatur: $20^\circ$		Temperatur: $30^\circ$		Temperatur: $40^\circ$		Temperatur: $50^\circ$	
Min.	k	Min.	k	Min.	k	Min.	k
4	$(2.6 \times 10^{-2})$	2	$(8.6 \times 10^{-2})$	1	$3.92 \times 10^{-2}$	0.5	$(1.16 \times 10^{-1})$
9	$(1.93 \times 10^{-2})$	4	$(1.7 \times 10^{-2})$	3	$4.06 \times 10^{-2}$	1	$0.94 \times 10^{-1}$
13	$(1.80 \times 10^{-2})$	10	$2.22 \times 10^{-2}$	5	$4.35 \times 10^{-2}$	2	$1.02 \times 10^{-1}$
23	$1.34 \times 10^{-2}$	16	$2.16 \times 10^{-2}$	7	$4.58 \times 10^{-2}$	3	$0.96 \times 10^{-1}$
30	$1.23 \times 10^{-2}$	21	$1.87 \times 10^{-2}$	9	$4.64 \times 10^{-2}$	4	$1.04 \times 10^{-1}$
38	$1.24 \times 10^{-2}$	23	$1.85 \times 10^{-2}$	11	$4.46 \times 10^{-2}$	5	$0.96 \times 10^{-1}$
46	$1.18 \times 10^{-2}$	30	$2.00 \times 10^{-2}$	14	$4.43 \times 10^{-2}$	6	$0.91 \times 10^{-1}$
64	$1.02 \times 10^{-2}$	35	$2.01 \times 10^{-2}$	17	$4.24 \times 10^{-2}$	7	$0.89 \times 10^{-1}$
68	$1.09 \times 10^{-2}$	40	$1.92 \times 10^{-2}$	20	$4.13 \times 10^{-2}$	8	$0.86 \times 10^{-1}$
78	$1.04 \times 10^{-2}$	47	$1.91 \times 10^{-2}$	24	$4.14 \times 10^{-2}$	9	$0.84 \times 10^{-1}$
91	$1.00 \times 10^{-2}$	52	$1.86 \times 10^{-2}$	28	$4.06 \times 10^{-2}$	10	$0.82 \times 10^{-1}$
108	$0.93 \times 10^{-2}$	60	$1.89 \times 10^{-2}$	34	$3.70 \times 10^{-2}$	12	$0.94 \times 10^{-1}$
118	$0.88 \times 10^{-2}$	76	$1.73 \times 10^{-2}$	40	$3.74 \times 10^{-2}$	14	$0.85 \times 10^{-1}$
132	$0.88 \times 10^{-2}$	84	$1.71 \times 10^{-2}$	45	$3.40 \times 10^{-2}$	16	$0.81 \times 10^{-1}$
148	$0.83 \times 10^{-2}$	90	$1.75 \times 10^{-2}$	55	$3.40 \times 10^{-2}$	18	$0.81 \times 10^{-1}$
165	$0.81 \times 10^{-2}$	100	$1.74 \times 10^{-2}$	60	$3.50 \times 10^{-2}$	20	$0.78 \times 10^{-1}$
		110	$1.75 \times 10^{-2}$			22	$0.77 \times 10^{-1}$
		120	$1.86 \times 10^{-2}$			25	$0.79 \times 10^{-1}$
						30	$0.84 \times 10^{-1}$
						36	$0.88 \times 10^{-1}$
	$0.99 \times 10^{-2}$		$1.89 \times 10^{-2}$		$3.95 \times 10^{-2}$		$0.98 \times 10^{-1}$
	$0.94 \times 10^{-2}$		$1.84 \times 10^{-2}$		$3.96 \times 10^{-2}$		$0.89 \times 10^{-1}$

Die unteren Werte für  $k$  (Mittel) entstammen einer zweiten Meßreihe.

Der Temperaturkoeffizient der Ester-Verseifung liegt nahe bei 2. Mit steigender Temperatur steigt er etwas an. Aus den bisher gemachten Messungen ergibt sich, daß die Genauigkeit bei einer Reaktionsdauer von  $\frac{1}{2}$  bis zu 3 Stdn. am größten ist. Länger dauernde Reaktionen werden leicht durch sekundäre Erscheinungen beeinflusst. Einer dieser Faktoren ist die

Verdunstung des Wassers, die sehr lange dauernde Messungen in der Genauigkeit stark beeinträchtigt.

Die Anwendbarkeit der konduktometrischen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte auch an einem katalysierten System gezeigt werden. Als Beispiel wählen wir die katalytische Verseifung des Buttersäuremethylesters durch Leber-Esterase in einem Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer<sup>8)</sup>. Die ausreichende Konstanz der Leitfähigkeit der Pufferlösung wurde in einem 10 Stdn. dauernden Versuch bei 50° festgestellt. Das Esterase-Präparat wurde aus frischer, zerhackter Schweineleber durch Aceton- und Aceton-Äther-Trocknung<sup>9)</sup> gewonnen und zur späteren Extraktion fein zermahlen. Die Enzym-Lösung wurde hergestellt durch Extraktion von 1 g des getrockneten Präparates mit 25 ccm  $\frac{1}{40}$ -n. Ammoniak; nach 1 bis 2 Stdn. wurde das Gemisch zentrifugiert und filtriert. Die noch immer trübe Lösung wurde dem Reaktionsgemisch ohne weitere Behandlung als Katalysator zugesetzt.

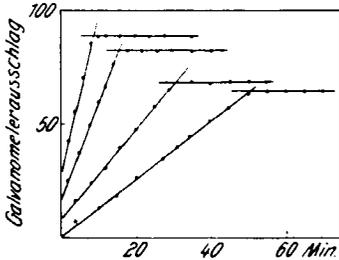


Abb. 2.

Die Ester-Hydrolyse ist bei 40° im Umlaufgefäß ausgeführt worden. In dem Gefäß wurden 5 ccm einer an Ammoniak 1-n. und an Ammoniumchlorid 2-n. Lösung, eine bestimmte Menge Wasser und die jeweilige Menge der Enzym-Lösung im Thermostaten vorgewärmt. Beim Beginn der Messung wurden 15 ccm ebenfalls im Thermostaten vorgewärmte Ester-Lösung hinzugegossen. Das Gesamtvolumen der Lösung im Leitfähigkeitsgefäß betrug dann 40 ccm. Die Meßergebnisse sind durch die Abb. 2 wiedergegeben.

Die Reaktionsdauer kann man aus den Kurven entnehmen: Sie betrug bei Anwendung von

ccm Enzymlösung:	4 ccm	2 ccm	1 ccm	0.5 ccm
	8.5	15.3	30.5	51.2 Min.

Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Enzymkonzentration ist. Der Reaktionsverlauf ist „nullter“ Ordnung, d. h. in gleichen Zeiträumen werden gleiche Ester-Mengen hydrolysiert. Dieses Verhalten wird durch die Annahme einer Zwischenverbindung des kolloiden Enzyms erklärt, deren Zerfall bestimmend für den gesamten Reaktionsverlauf ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann bei genügend hoher Esterkonzentration immer direkt der Enzym-Konzentration proportional.

Der  $p_H$ -Wert der Lösung betrug am Anfang der Verseifung 9.02 und nach beendeter Hydrolyse 8.94. Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $p_H$  kann man für die vollständige Verseifung ohne Katalysator auf eine Dauer von etwa 40 Stdn. schließen. Direkte Messungen haben diesen Wert bestätigt. Allerdings läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante nur schlecht angeben, weil die Ammoniak-Ammoniumchlorid-Lösung während dieser langen Zeit keine ausreichend konstante Leitfähigkeit behält und so

<sup>8)</sup> Willstätter u. Memmen, Ztschr. physiol. Chem. 188, 236 [1924].

<sup>9)</sup> Willstätter u. Memmen, l. c.

Anlaß zu ungenauen Werten gibt. Es ergibt sich aber eindeutig, daß die Reaktion durch den Enzymzusatz auf das 50—200-fache beschleunigt worden ist.

### 5) Die Spaltung der Trichlor-essigsäure.

Die Zersetzung der Trichlor-essigsäure<sup>10)</sup>  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$  wurde in der Siedeapparatur gemessen. Als Heizflüssigkeit diente destilliertes Wasser. Etwa 0.1 ccm Säure wurde in geschmolzenem Zustand aus einer vorgewärmten Pipette in die heiße Flüssigkeit im Leitfähigkeitsgefäß hineinpipettiert. Durch Titrieren mit Natronlauge wurde die Konzentration zu etwa 0.02 bestimmt. Die Abb. 3

gibt den Verlauf der Leitfähigkeitskurve bei der Zersetzung in Wasser wieder. Es sind ebenfalls die Werte  $\log a_0 - b/a - b$  in Abhängigkeit von der Zeit aufzutragen. Der Anfangswert der Leitfähigkeit in reinem Wasser wird nach beendeter Reaktion nicht ganz erreicht, weil im Verlauf der Hydrolyse ein geringer Teil des Chloroforms nach der Gleichung  $\text{CHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{HCOOH}$  zerfällt. Am Ende des Versuches erhält man deswegen etwas abweichende  $k$ -Werte. In reinem Wasser dauert die Zersetzung 90—100 Min. Durch Zusatz von Elektrolyten kann sie beschleunigt werden, so daß die Dauer der Reaktion auf 25—30 Min. herabgesetzt wird. In folgender Tabelle sind die  $k$ -Werte für verschiedenen Elektrolyt-Zusatz angegeben:

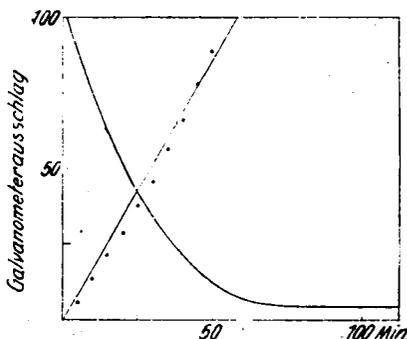


Abb. 3.

In folgender Tabelle sind die  $k$ -Werte für verschiedenen Elektrolyt-Zusatz angegeben:

Substanz	Konzentrat. d. Elektrolyten	$k$
$\text{H}_2\text{O}$	—	0.04
$\text{KCl}$	0.08-n.	0.04
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.04-n.	0.04
$\text{KNO}_3$	0.08-n.	0.04
$\text{PbNO}_3$	0.04-n.	0.05
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.04-n.	0.05
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.02-n.	0.06
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.04-n.	0.14
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.02-n.	0.08
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.04-n.	0.16
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.02-n.	0.10
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.04-n.	0.20

<sup>10)</sup> Diese Reaktion wurde bereits von Kapanna mit einer anderen Methode untersucht, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 355 [1932].

Chloride, Nitrate und Schwefelsäure beschleunigen die Reaktion nicht<sup>11)</sup>. Dagegen ist die katalytische Wirkung der Sulfate namentlich des Kaliumsulfats sehr stark. Perchlorate, Phosphate und Phosphorsäure beschleunigen zwar die Zersetzung, doch ist in diesen Fällen die Chloroform-Hydrolyse so stark, daß von einer Auswertung abgesehen werden muß. Die katalytische Wirkung ist von der Konzentration der einzelnen Substanzen abhängig, und zwar wächst die Geschwindigkeitskonstante mit der Elektrolyt-Konzentration.

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten angegeben. Die hohe Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmessung mit visueller Beobachtung<sup>12)</sup> gestattet es, in gepufferten Lösungen die Geschwindigkeit der Ester-Verseifung zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur und vom  $p_H$ -Wert wird bestätigt und außerdem der starke katalytische Einfluß von Leber-Esterase auf die Spaltung des Buttersäure-methylesters gezeigt. — Der monomolekulare Verlauf der Verseifung in gepufferten Lösungen wird durch den Katalysator in eine Reaktion „nullter“ Ordnung verwandelt. Neben der Ester-Verseifung wird die Anwendbarkeit der Methode auch durch die Messung der Geschwindigkeit der Trichlor-essigsäure-Spaltung gezeigt. Der beschleunigende Einfluß von Sulfaten auf diese Reaktion wird festgestellt.

### 235. A. Pongratz und E. Eichler: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische, mehrkernige Kohlenwasserstoffe (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]  
(Eingegangen am 25. April 1936.)

A. Töhl und O. Eberhardt<sup>1)</sup> haben vor geraumer Zeit den Verlauf der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol und eine Reihe seiner Homologen sowie auf Naphthalin, als Beispiel eines mehrkernigen Kohlenwasserstoffes, studiert und festgestellt, daß je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des aromatischen Systems chlor-substituierte Kohlenwasserstoffe oder Sulfonsäurechloride bzw. Sulfone, letztere dank der Säurechlorid-Natur des Sulfurylchlorids, gebildet werden.

Selbst das Benzol gibt bei An- oder Abwesenheit von Jod mit Sulfurylchlorid auf Temperaturen um 170° erhitzt Monochlor-benzol; bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Benzolsulfonsäurechlorid oder Diphenylsulfon als Ergebnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Uns interessierte namentlich die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf mehrkernige, aromatische Systeme bei Abwesenheit von Katalysatoren, es schien uns aber die Anwendung so hoher Temperaturen für unsere Zwecke

<sup>11)</sup> Kapanna hat bereits festgestellt, daß Salzsäure keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

<sup>12)</sup> Zu gelegentlichen Anfragen von Fachkollegen, ob wir bereit sind, die Arbeitsweise mit den Methoden und Apparaturen für Leitfähigkeits-Messungen und -Titrations mit visueller Beobachtung zu demonstrieren, möchten wir mitteilen, daß wir das hier in Greifswald schon wiederholt getan haben und auch weiterhin gerne tun.

<sup>1)</sup> B. 26, 2940 [1893].