

Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch absoluten Alkohol

von

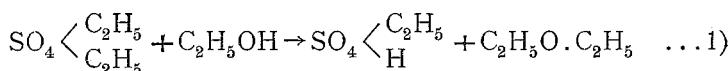
R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

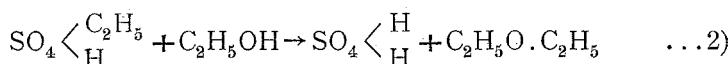
(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

In absolut alkoholischer Lösung erfolgt Abspaltung von Alkylgruppen durch Alkohol aus Dialkylsulfaten, und zwar in ganz analoger Weise wie durch Wasser.

Die sich hiebei vollziehende Reaktion lässt sich wie folgt, formulieren: z. B. für Diäthylsulfat und Äthylalkohol:



und



Es wird also in erster Phase aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol Äthylschwefelsäure und Diäthyläther gebildet. In zweiter Phase reagiert die entstandene Äthylschwefelsäure mit Äthylalkohol unter Bildung von Diäthyläther und Schwefelsäure. Wie fast immer bei stufenweise verlaufenden Reaktionen es der Fall ist, verläuft auch hier die erste Stufe der Reaktion, also Gleichung 1), mit größerer Geschwindigkeit als die zweite Stufe, Gleichung 2). Und zwar ist der Unterschied der Geschwindigkeit beider Reaktionen ein ganz enorner. Nach einer ungefähren Schätzung verläuft die zweite Stufe der Reaktion bei der Versuchstemperatur von 57° etwa 10.000 mal langsamer als die erste Phase der Reaktion.

Man kann also ähnlich wie bei der Verseifung von Dialkylsulfaten durch Wasser die erste Stufe der Reaktion für sich messend verfolgen durch Bestimmung der Zunahme des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit. Diese ist proportional der nach Gleichung 1) gebildeten Äthylschwefelsäure. Denn die zweite Phase der Reaktion, Gleichung 2), verläuft nach oben Gesagtem so langsam, daß die Bildung der Äthylschwefelsäure nach dieser Reaktion vernachlässigt werden kann.

Bei halbwegs einem Überschuß von Alkohol, was bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel ja praktisch auch realisiert ist, tritt die gesamte Menge Diäthylsulfat in Reaktion. Man kann die durch Gleichung 1) dargestellte Reaktion als praktisch vollständig verlaufend ansehen. Da das eine Reaktionsprodukt, Alkohol, im Überschuß vorhanden ist, so folgt die Reaktion dem Gesetz der monomolekularen Reaktion, die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

als konstant während des ganzen Reaktionsverlaufes berechnen.

Es war nun in stöchiometrischer Beziehung von einem gewissen Interesse, die Geschwindigkeit der Bildung verschiedener Äther nach Gleichung 1) zu studieren. Durch Anwendung von Dimethylsulfat und absolutem Methylalkohol erhält man Dimethyläther. Zu gemischten Äthern, wie Methyläthyläther und Methylpropyläther, gelangt man durch Behandeln von Dimethylsulfat mit Äthyl-, beziehungsweise Propylalkohol. Ebenso erhält man Äthylmethyläther sowie Äthylpropyläther aus Diäthylsulfat und Methylalkohol, beziehungsweise Propylalkohol.

Bemerkt sei, daß natürlich die verwendeten Alkohole sorgfältig über metallischem Ca getrocknet worden waren. Die nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder bei einer Temperatur von 55°. In der ersten Spalte sind die angewandten Dialkylsulfate, in der zweiten die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole eingetragen, woraus sich ohneweiters die Zusammensetzung der gebildeten Äther ergibt. In Spalte 3

sind die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Reaktion eingetragen.

Dialkylsulfat	Alkohol	<i>k</i>
Dimethylsulfat	Methylalkohol	$10 \cdot 9 \times 10^{-3}$
	Äthylalkohol	$7 \cdot 7 \times 10^{-3}$
	Propylalkohol	$6 \cdot 0 \times 10^{-3}$
Diäthylsulfat	Methylalkohol	$3 \cdot 5 \times 10^{-3}$
	Äthylalkohol	$2 \cdot 15 \times 10^{-3}$
	Propylalkohol	$1 \cdot 9 \times 10^{-3}$

Wie nach der Theorie zu erwarten ist, nimmt die Geschwindigkeit der Ätherbildung sowohl bei Dimethyl- als Diäthylsulfat mit steigendem Molekulargewicht ab. Bemerkenswert ist, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Methyläthyläther aus Dimethylsulfat und Äthylalkohol merklich größer ist als aus Diäthylsulfat und Methylalkohol.

Bei dem abnormen Temperaturkoeffizienten der Verseifung von Dialkylsulfaten durch Wasser war es von einem gewissen Interesse, auch die Temperaturkoeffizienten der alkoholischen Verseifung zu studieren. Es zeigte sich, daß derselbe pro 10° für die Ätherbildung aus Dimethylsulfat und Methylalkohol den Wert $3 \cdot 0$ aufwies, während er für die Ätherbildung aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol vom normalen Wert rund 2 pro 10° nur wenig verschieden ist, nämlich $2 \cdot 1$.

Was die zweite Phase der eingangs erwähnten Reaktion anlangt, die Ätherbildung aus Äthylschwefelsäure und Alkohol, so sind einschlägige Versuche in Gang, die bei ungleich höheren Temperaturen ausgeführt werden müssen, um deren Kinetik zu studieren. Es soll aber jetzt schon die Vermutung ausgesprochen werden, daß im Hinblick auf die relative Geschwindigkeit der Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure gegenüber der Ätherbildung aus Alkohol und Salzsäure als Träger der Ätherbildung im ersten Falle vielleicht sich intermediär bildendes und wieder zerfallendes Diäthylsulfat anzusehen ist.

Experimenteller Teil.

Die beiden zu den Versuchen verwendeten Dialkylsulfate, Diäthyl- und Dimethylsulfat, wurden in gleicher Weise dargestellt, beziehungsweise gereinigt, wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben wurde.

Von den gereinigten Dialkylsulfaten wurden nun bestimmte Mengen in einer in Hundertstel geteilten Pipette, die noch Tausendstel zu schätzen gestattete, abgemessen, je $0\cdot5\text{ cm}$ von Diäthylsulfat und $0\cdot25\text{ cm}$ Dimethylsulfat und in je 10 cm , beziehungsweise 5 cm der verschiedenen Alkohole einfließen gelassen, die sich in gut verschließbaren Fläschchen befanden und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt waren.

Die verwendeten Alkohole, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, wurden über metallischem Calcium sorgfältig getrocknet. Als Versuchstemperatur erwies sich für die vergleichende Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Äther die Temperatur von 55° am geeignetsten.

Der zeitliche Fortschritt der Reaktion wurde durch Ermittlung des Säuretiters durch $\frac{1}{10}\text{ n. Barytlösung}$ festgestellt.

Die im folgenden mitgeteilten Tabellen geben die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 1.

Bildung von Dimethyläther aus Dimethylsulfat und Methylalkohol bei 55° .

t (Minuten)	x	$a-x$	k
12	6·9	19·6	0·0109
24	11·9	14·6	0·0108
42	17·2	9·3	0·0108
28	13·5	13·0	0·0110
∞	26·5	0·0	

Tabelle 2.

Bildung von Methyläthyläther aus Dimethylsulfat und Äthylalkohol bei 55°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
20	7·9	18·6	0·0077
30	10·9	15·6	0·0077
48	15·3	11·3	0·0077
8·5	3·6	22·9	0·0075
∞	26·5	0·0	

Tabelle 3.

Bildung von Methyläthyläther aus Diäthylsulfat und Methylalkohol bei 55°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
12	3·5	34·5	0·0035
20	5·6	32·4	0·0035
38	10·2	27·8	0·0036
53	13·6	24·4	0·0036
∞	38·0	0·0	

Tabelle 4.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 55°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
33	5·8	32·2	0·0022
54	9·1	28·9	0·0022
88	13·1	24·9	0·0021
129	17·4	20·6	0·0021
152	19·3	18·7	0·0020
40	6·8	31·2	0·0021
61	10·1	27·9	0·0022
92	13·6	24·4	0·0021
∞	38·0	0·0	

Tabelle 5.

Bildung von Methylpropyläther aus Dimethylsulfat und Propylalkohol bei 55°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
29	8·3	17·8	0·0060
36	10·4	16·1	0·0060
58	14·9	11·6	0·0061
88	18·8	7·7	0·0061
105	20·2	6·3	0·0059
∞	26·5	0·0	

Tabelle 6.

Bildung von Äthylpropyläther aus Diäthylsulfat und Propylalkohol bei 55°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
44	6·8	31·2	0·0020
69	9·8	28·2	0·0019
116	14·8	23·2	0·0019
166	19·2	18·8	0·0019
∞	38·0	0·0	

In der ersten Spalte der Tabellen sind die Reaktionszeiten *t*, in der zweiten die Mengen umgesetzten Diäthylsulfats *x*, in $cm^3 \frac{1}{10}$ n. Lösung, in der dritten Spalte die nicht umgesetzten Mengen *a*—*x*, gleichfalls in $cm^3 \frac{1}{10}$ n. Lösung verzeichnet. In der letzten Spalte sind die aus diesen Daten berechneten Werte von *k* nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

eingetragen. Der als *t* = ∞ eingetragene Endtiter der Reaktion wurde erhalten nach 24- bis 48 stündigem Verweilen bei der Versuchstemperatur. Er änderte sich selbst nach mehrtägigem

Stehen bei 55° nicht merklich. Da gleichzeitig die gebildete Menge Schwefelsäure nur gerade innerhalb der analytisch nachweisbaren Menge sich gebildet hatte, ist es mit Recht erlaubt, anzunehmen, daß Bildung von Äthylschwefelsäure, wie sie durch Titration verfolgt wurde, lediglich nach Gleichung 1) erfolgt. Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion festzustellen, wurden noch Versuche mit Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 65° und von Dimethylsulfat mit Methylalkohol bei 31·5° und 44° vorgenommen. Ferner ist noch eine Versuchsreihe der Reaktion von Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 57° mitgeteilt.

Tabelle 7.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 65°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
10	3·8	34·2	0·0046
18	6·7	31·3	0·0047
34	11·2	26·8	0·0045
50	15·9	22·1	0·0047
68	19·9	18·1	0·0047
79	21·2	16·8	0·0045
∞	38·0	0·0	—

Tabelle 8.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 57°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
23	5·3	32·9	0·0028
38	8·5	29·7	0·0029
55	10·7	27·5	0·0026
90	15·85	22·35	0·0026
110	18·6	19·6	0·0026
160	24·2	14·0	0·0027
∞	38·2	0·0	—

Tabelle 9.

**Ätherbildung von Dimethyläther aus Dimethylsulfat und
Methylalkohol bei 31·5°.**

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
31	1·55	24·95	0·00081
184	7·50	19·00	0·00078
153	6·6	19·90	0·00081
128	5·7	20·80	0·00082
111	5·1	21·40	0·00084
40	1·9	24·6	0·00081
90	4·1	22·4	0·00081
140	6·1	20·4	0·00081
210	8·0	18·0	0·00081
∞	26·5	0·0	—

Tabelle 10.

Ätherbildung aus Dimethylsulfat mit Methylalkohol bei 44°.

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
22	4·0	22·5	0·0032
36	6·1	20·4	0·0032
75	10·9	15·6	0·0031
90	12·7	13·8	0·0032
106	14·2	12·3	0·0032
46	7·6	18·9	0·0032
87	11·15	15·35	0·0031
∞	26·5	0·0	—

Während der Temperaturkoeffizient pro 10°; wie es üblich ist, ihn anzugeben, für die Reaktion von Diäthylsulfat und Äthylalkohol sich sofort aus den Werten der Tabellen 7 und 6 infolge des Temperaturintervall von gerade 10° zu 2·1 ergibt, muß derselbe für die Reaktion Dimethylsulfat-

Methylalkohol aus den Werten der Tabellen 1, 9 und 10 berechnet werden. Die Werte von k für verschiedene Temperaturen sind:

31·5°.....	0·00082
44·0°.....	0·0032
55·0°.....	0·0109

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur lässt sich bekanntlich durch eine Gleichung der Form

$$\log k = a + bt$$

darstellen, woraus sich der Quotient für eine Temperaturänderung von 10° auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

stellt.

Aus obigen Versuchsdaten ergibt sich b zu 0·0481, woraus sich der Temperaturkoeffizient pro 10° zu 3·0 berechnet. Er zeigt also einen etwas über dem Normalwert liegenden Wert.