

Über das »weinschwefelsaure Weinöl«

Eine kinetische Studie

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1916)

Vor einiger Zeit habe ich über die Geschwindigkeit der Verseifung der ersten Stufe des Diäthylsulfats mit Wasser in neutraler, saurer und alkalischer Lösung berichtet.¹ Dieser Vorgang vollzieht sich infolge der Schwerlöslichkeit von Diäthylsulfat in Wasser in heterogenem System und gehorcht den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Abspaltung der ersten Alkylgruppe erfolgt um so viel rascher als die der zweiten, daß letzterer Vorgang praktisch vernachlässigt werden kann, man also praktisch nur die Verseifung des Diesters zum Monoester, der Äthylschwefelsäure, mißt. Was nun den Einfluß der Wasserstoffionen anlangt, so wurde beobachtet, daß diese die Geschwindigkeit des Vorganges in mäßiger Konzentration nicht beeinflussen, in höherer Konzentration jedoch verzögernd wirken. Alkali beschleunigt die Geschwindigkeit der Verseifung, und zwar in einiger Annäherung proportional seinem Gehalt.

Es wurden seinerzeit für die Verseifung von Diäthylsulfat unter den verschiedenen Bedingungen die folgenden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung gefunden:

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1265, 1906.

Verseifung von Diäthylsulfat mit	k bei 34°	k bei 44°
Wasser.....	0·00155 im Mittel	0·0066 im Mittel
0·4 norm. H ₂ SO ₄	—	0·0067 >
1·0 norm. H ₂ SO ₄	—	0·0046 >
2·0 norm. H ₂ SO ₄	—	0·0045 >
0·4 norm. NaOH.....	0·0045 im Mittel	—
1·0 norm. NaOH.....	0·0095	—

In allen Fällen waren die Werte von k über das gesamte Meßbereich innerhalb der Fehlergrenze konstant.

Wie a. a. O. ausgeführt, kam zu den Versuchen das nach der Vorschrift von Wetherill¹ durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in Äther bereitete Diäthylsulfat nach entsprechender Reinigung in Verwendung.

Im wesentlichen erhält man Diäthylsulfat auch durch Destillation einer Mischung von 2·5 Teilen Schwefelsäure mit 1 Teil Alkohol im Sandbade. Nach Abdestillation einer kleineren, zuerst entstehenden Menge Äther erhält man nach Serullas² ein Destillat aus zwei Schichten. Die untere, spezifisch schwerere, eine gelbliche, öartige Flüssigkeit wird mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dieser Stoff, der bereits von Hennel, Dumas und Boullay, Serullas, Marchand und Liebig untersucht worden war, wurde als »schweres weinschwefelsaures Weinöl« bezeichnet und besteht, wie Claesson³ späterhin darlegte, der Hauptsache nach aus Diäthylsulfat, das in geringen Mengen ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} als Beimengungen enthält. Beim Schütteln mit lauwarmem Wasser wird das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls zur wasserlöslichen Äthylschwefelsäure verseift, geht also in Lösung, während das Gemenge der Kohlenwasserstoffe, das Weinöl, ungelöst zurückbleibt.

Dieses Weinöl vom spezifischen Gewicht 0·921 und dem Siedepunkt 280° setzt beim Stehen einen festen, krystallinischen

¹ Ann. chem. Pharm., 66, 117.

² Ann. de Chim. et Phys., 39, 152, und Berzelius, Jahresber., 9, 252.

³ Journ. pr. Chem. (2), 19, 260, 1879.

Körper vom spezifischen Gewicht 0·980, einem Schmelzpunkt von 100° und einem Siedepunkt von 260° ab, der ebenso wie der flüssige Anteil der chemischen Zusammensetzung C_nH_{2n} entspricht. Das Weinöl stellt also ein Gemenge mindestens zweier höher molekularer Alkylene dar. Das weinschwefelsaure Weinöl selbst besteht der Hauptsache nach aus Diäthylsulfat und nur zu geringen Bruchteilen aus den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen.

Während bei der Verseifung von 0·585 g \equiv 0·5 cm³ reinen Diäthylsulfats 38 cm³ zehnteilm. Alkalis zur Neutralisation der entstandenen Äthylschwefelsäure verbraucht werden, werden, wie aus zahlreichen Versuchen (Titer zur Zeit t_{∞}) bei den kinetischen Versuchen hervorgeht (siehe Tabellen 1 bis 7), auf 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl nur 36 cm³ zehnteilm. Alkali, entsprechend 0·554 g Diäthylsulfat, verbraucht. Es sind also in 0·582 g weinschwefelsauren Weinöls nur 0·028 g, d. i. rund 5%₁₀ Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Ich habe nun die bei zahlreichen kinetischen Versuchen der Verseifung des weinschwefelsauren Weinöls erhaltenen Rückstände dieser Kohlenwasserstoffe gesammelt, gereinigt und die beim Stehen des so erhaltenen Weinöls sich abscheidenden festen Krystalle vom öligen Anteil getrennt. Beide entsprachen, wie bereits oben erwähnt, Kohlenwasserstoffen der chemischen Zusammensetzung C_nH_{2n} . Die Menge des letzteren betrug nur wenige Prozent des gesamten Weinöls. Auf etwa 2 g flüssigen Anteiles wurden nur 0·053 g fester Krystalle erhalten. Während sich mit letzteren infolge ihrer geringen Menge eine Molekulargewichtsbestimmung nicht mit genügender Genauigkeit durchführen ließ, habe ich mit dem flüssigen Anteil Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktsbestimmungen in Äther (Siedekonstante 21·6), beziehungsweise durch Gefrierpunktsbestimmungen in Essigsäure (Gefrierpunktskonstante 39) durchgeführt.

Es ergaben 0·918 g Substanz in 18·5 g Äther eine Siedepunkterhöhung von 0·49°, 0·4375 g Substanz in 15·767 g Essigsäure eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·50°. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 218, beziehungsweise 217. Für ein Alkylen $C_{16}H_{32}$ berechnet sich ein Molekulargewicht von 224.

Wir dürfen also schließen, daß dem flüssigen Anteil das mittlere Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{32}$ zukommt. Denn es ist wahrscheinlich, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Alkylene handelt, als deren eines sich das feste Alkylen zum Teil ausscheidet.

Im Hinblick auf das Mengenverhältnis von Diäthylsulfat und den erwähnten Kohlenwasserstoffen im weinschwefelsauren Weinöl können wir ohne weiteres sagen, daß dieses keinesfalls als einheitliche chemische Verbindung anzusprechen ist, wie es seitens älterer Autoren geschah.¹ Dieser Auffassung war übrigens bereits Claesson² entgegengetreten.

Fassen wir das weinschwefelsaure Weinöl jedoch als ein Gemenge auf, so sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1. Es liegt ein Gemenge von Diäthylsulfat mit den genannten Kohlenwasserstoffen als solchen vor.

2. Es liegt ein Gemenge von Diäthylsulfat und von Verbindungen von Diäthylsulfat mit den genannten Alkylenen vor.

Zur Annahme der letzteren Möglichkeit wurde ich auf Grund der kinetischen Versuche mit weinschwefelsaurem Weinöl geführt. Wie aus den anhangsweise mitgeteilten Tabellen (vgl. Tabelle 1) zu sehen ist, hat die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung von Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls z. B. bei 44° zu Anfang der Reaktion etwa den halben Wert als der Verseifung von reinem Diäthylsulfat unter sonst gleichen Umständen entspricht, steigt mit steigender Reaktionszeit an, um schließlich den bei der Verseifung von reinem Diäthylsulfat beobachteten Wert von k , der hier berechnet nach der Formel erster Ordnung, während des gesamten Reaktionsverlaufes konstant ist, zu erreichen. Dasselbe Bild beobachtet man bei analogen Versuchen mit Wasser bei 34° (Tabelle 2) bei der Verseifung in saurer Lösung mit 0·5 norm. H_2SO_4 bei 44 und 34° (Tabelle 3 und 4) und bei der alkalischen Verseifung mit 0·5-, 1·0- und 2·0 norm. Alkali bei 44° (Tabellen 5 bis 7).

Vergleicht man bei gleichen Reaktionszeiten die Reaktionsgeschwindigkeiten der neutralen, sauren und alkalischen Ver-

¹ Vgl. Berzelius, Jahresber., 9, 254.

² Journ. pr. Chem. (2), 19, 261.

seifung des weinschwefelsauren Weinöls, so erhält man das gleiche Bild wie bei der Verseifung reinen Diäthylsulfats; Wasserstoffionen beeinflussen auch hier in mäßigen Konzentrationen die Verseifungsgeschwindigkeit nicht, während in alkalischer Lösung die Verseifungsgeschwindigkeit größer ist, und zwar mit steigendem Alkaligehalt in steigendem Maße.

In dieser Beziehung kann man also sagen, daß das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls den Reaktionsmechanismus superponierend bestimmt.

Es handelt sich nur noch um die Erklärung der starken Verminderung der Geschwindigkeit der Verseifung des Diäthylsulfats des weinschwefelsauren Weinöls gegenüber der reinen Diäthylsulfats und des Anstieges der Geschwindigkeit während der Reaktion infolge Anwesenheit der geringen Mengen der oben erwähnten Alkylene.

Nehmen wir an, im »weinschwefelsauren Weinöl« sei Diäthylsulfat mit geringen Mengen der Alkylene lediglich gemengt. Da für letztere eine geringe Löslichkeit in Wasser vorauszusehen ist, wäre zu erwarten, daß zu Beginn der Reaktion das Diäthylsulfat des weinschwefelsauren Weinöls mit etwa der gleichen oder etwas geringeren Geschwindigkeit verseift würde, wie reines Diäthylsulfat, da ja die Verunreinigung durch die für die Verseifung inerten Alkylene nur wenige Prozente beträgt. Mit steigender Verseifung, also Abnahme der Konzentration des Diäthylsulfats und Zunahme der Konzentration der Alkylene in der Weinölphase wäre, falls überhaupt eine meßbare Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Verseifung eher ab- als zunimmt infolge des mit steigender Verseifung steigenden osmotischen Druckes in der Weinölphase, der sich dem Lösungsvorgang des Diäthylsulfats in steigendem Maße widersetzt. Nun wurde aber gerade das Gegenteil beobachtet. Durch eine bloße Verunreinigung des Diäthylsulfats durch die genannten beiden Kohlenwasserstoffe kann das oben geschilderte Verhalten bei der Verseifung des weinschwefelsauren Weinöls nicht erklärt werden.

Um ein Bild zu bekommen von den Verhältnissen der Verseifung bei Verunreinigung des Diäthylsulfats durch Kohlen-

wasserstoffe, habe ich die Verseifung von Diäthylsulfat, dem geringe Mengen *m*-Xylol zugesetzt waren, durch Wasser bei 34° untersucht (Tabelle 8). Hier ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu beobachten. Die nach der Formel erster Ordnung berechneten Werte von k blieben konstant und haben den gleichen Wert auch bei Zusatz verschiedener Mengen Xylols, sind aber *cet. par.* größer als bei reinem Diäthylsulfat. Dieser letztere Umstand läßt sich vielleicht dahin erklären, daß Anwesenheit von *m*-Xylol die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Diäthylsulfat erhöht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System vergrößert.

Die oben geschilderten Verhältnisse bei der Verseifung von weinschwefelsaurem Weinöl, die sich also unter Annahme einer bloßen Verunreinigung durch Alkylene nicht erklären lassen, dürften sich vielleicht auf folgende, bereits oben ange-deutete Weise deuten lassen.

Das weinschwefelsaure Weinöl besteht aus einem Gemisch von Diäthylsulfat und von Verbindungen von Diäthylsulfat mit den genannten Kohlenwasserstoffen.

Diese Verbindungen werden bedeutend langsamer verseift als das reine Diäthylsulfat und wirken möglicherweise auch verzögernd auf die Verseifung des reinen Diäthylsulfats. Hierdurch wird zu Anfang der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als bei Verseifung von reinem Diäthylsulfat. Im Verlaufe der Reaktion werden nun vielleicht unter Mitwirkung des in der Weinölphase in Spuren gelösten Wassers diese Verbindungen gespalten, und zwar mit etwas größerer Geschwindigkeit als dem Vorgang der totalen Verseifung entspricht, so daß einerseits im Verlaufe der Reaktion die Geschwindigkeit der totalen Verseifung infolge Vermehrung ungebundenen Diäthylsulfats steigt, und andererseits schließlich der der Verseifung reinen Diäthylsulfats entsprechende Wert erreicht wird, indem schließlich gegen Ende der totalen Verseifung nur mehr unverbundenes Diäthylsulfat neben den Alkylene vorhanden ist.

Für diesen Vorgang der Spaltung der Verbindung scheint es belanglos zu sein, ob die Verseifung in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung erfolgt, welchem Umstände die Annahme

gerecht wird, daß sich die Spaltung in der Weinölphase selbst vollzieht.

Ich lasse nun die

Tabellarische Wiedergabe der kinetischen Versuche mit weinschwefelsaurem Weinöl

folgen und bemerke, daß die Versuchsanordnung die gleiche war, wie sie in der Arbeit über die Verseifung der reinen Dialkylsulfate¹ ausführlich beschrieben wurde. Die sonstigen näheren Versuchsbedingungen sind den Kopfüberschriften der einzelnen Tabellen ohne weiteres zu entnehmen.

Tabelle 1.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl in 10 cm³ H₂O bei 44°.

Nr.	Zeit	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ norm. Ba(OH) ₂ <i>x</i>	(<i>a</i> - <i>x</i>)	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
1	5·5	1·35	34·65	0·00302
2	11·5	2·9	33·1	0·00325
3	16·5	4·2	31·8	0·00338
4	19·5	5·0	31·0	0·00335
5	24·5	6·2	29·8	0·00335
5 a	30·0	7·7	28·3	0·00340
5 b	35·0	9·2	26·8	0·00366
6	45·5	11·7	24·3	0·00375
7	50·0	13·2	22·8	0·00397
8	61·0	16·2	19·8	0·00426
9	73·0	19·3	16·7	0·00457
10	87·5	22·6	13·4	0·00490
11	101·5	26·6	9·4	0·00575
11 a	110·0	27·8	8·2	0·00584
12	120	30·0	6·0	0·00663
13	119	30·5	5·5	0·00683
15	117·5	29·9	6·1	0·00656
16	∞	36·0	0·0	—

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1265, 1906.

Tabelle 2.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl mit 10 cm³ Wasser bei 34°.

Nr.	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{(a-x)}$
1	0	0	36·0	—
2	30	2·35	13·65	0·00098
3	70	5·20	30·8	0·00097
4	100	7·60	28·4	0·00103
5	140	10·9	25·1	0·00113
6	185	14·6	21·4	0·00122
7	∞	36·0	0·0	—

Tabelle 3.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl in 10 cm³ 0·5 norm. H₂SO₄ bei 44·0°.

Nr.	Zeit	Titerzunahme in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ norm. Ba(OH) ₂ x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
1	0·0	—	—	—
2	10·5	2·4	33·6	0·00286
3	24·5	5·2	30·8	0·00277
4	31·0	7·2	28·8	0·00312
5	46·0	10·3	25·7	0·00316
6	55·0	12·3	23·7	0·00331
7	70·5	15·8	20·2	0·00356
8	86·7	18·4	17·6	0·00359
9	106·0	22·5	13·5	0·00402
10	130·0	28·0	8·0	0·00503
11	146·5	31·1	4·9	0·00592
12	155·0	32·2	3·8	0·00630
13	∞	36·0	0·0	—

Tabelle 4.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl mit 10 cm³ 0·5 norm. H₂SO₄ bei 34°.

Nr.	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
1	0	0	36·0	—
2	109	6·85	29·15	0·00086
3	155	10·5	25·5	0·00097
4	195	13·05	22·95	0·00100
5	∞	36·00	0·0	—

Tabelle 5.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl in 10 cm³ 0·5 norm. Alkali bei 44·0°.

Nr.	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
1	0	—	—	—
2	15·5	10·4	25·6	0·00955
3	20·0	14·0	22·0	0·0107
4	25·0	16·3	19·7	0·0101
5	30·0	20·2	15·8	0·0119
6	35·0	22·2	13·7	0·0120
7	42·0	25·5	10·5	0·0127
8	44·0	27·3	8·7	0·0140
9	49·5	29·2	6·8	0·0146
10	54·5	31·9	4·1	0·0173
11	58·5	32·1	3·9	0·0165
12	∞	36·0	0·0	—

Tabelle 6.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl in 10 cm³ 1norm. Alkali bei 44°

Nr.	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
1	0	0	36·0	—
2	4·5	4·7	31·3	0·0135
3	7·0	6·9	29·1	0·0132
4	11·5	11·0	25·0	0·0137
5	15·5	14·65	21·35	0·0146
6	16·5	16·5	19·5	0·0161
7	19·5	19·9	16·1	0·0180
8	21·5	22·3	13·7	0·0195
9	27·5	26·3	9·7	0·0207
10	34·5	32·3	3·7	0·0288
11	∞	36·0	0·0	—

Tabelle 7.

Je 0·582 g weinschwefelsaures Weinöl in 10 cm³ 2norm. Alkali bei 44·0°.

Nr.	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{(a-x)}$
1	0	—	36·0	—
2	6·5	7·1	28·9	0·0147
3	13·0	14·0	22·0	0·0165
4	23·2	25·5	10·5	0·0230
5	∞	36·0	0·0	—

Tabelle 8.

Je 0·552 g Diäthylsulfat mit Xylolzusatz in 10 cm³ Wasser bei 34°.

Nr.	Menge Xylol	Zeit	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{(a-x)}$
1	—	0	0·0	34·2	—
2	0·5 cm ³	73	9·2	25·0	0·00186
3	0·5 cm ³	132	14·6	19·6	0·00188
4	1·0 cm ³	75	9·55	24·65	0·00189
5	—	∞	34·2	0·0	—