

Zur Kinetik der Äthylätherbildung aus Alkohol und Äthylschwefelsäure

von

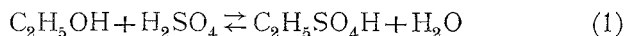
R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

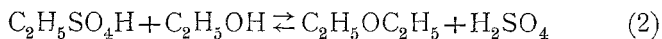
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Die Darstellung von Äthyläther erfolgt bekanntlich durch Behandeln von konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigem Äthylalkohol. Hierbei stellt sich primär das Estrifikationsgleichgewicht



ein.¹

Die gebildete Äthylschwefelsäure reagiert mit dem überschüssigen Alkohol nach einer der Esterverseifung analogen Reaktion:



Zweck vorliegender Untersuchungen war es nun, die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu studieren, um allfällige Schlüsse auf die Theorie der Ätherbildung ziehen zu können.

Es wurden der Reihe nach verschiedene Mengen von Äthylschwefelsäure, die nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren² in reinem Zustande hergestellt worden war, stets mit der gleichen Menge Alkohol 3·64 g (entsprechend 792 cm³

¹ R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

² Ebenda, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

$\frac{1}{10}$ molarer Lösung) zusammengebracht, in Glasphiolen eingeschmolzen und in Thermostaten bei 100° , beziehungsweise 125° und 135° erhitzt.

Die Menge der Äthylschwefelsäure in den einzelnen Versuchsreihen, wie sie am Kopf und in den folgenden Tabellen in der ersten Horizontal- und zweiten Vertikalspalte in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung zu ersehen ist, war so bemessen, daß gegen sie die Menge des Alkohols stets sehr groß war.

Hierdurch wurde erreicht, daß man in erster Annäherung die Menge des Alkohols wenigstens für den Anfang der Reaktion konstant setzen durfte behufs Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten.

Reagiert Äthylschwefelsäure nach Reaktion 2, wird der Titer zunehmen müssen, indem zunächst für je 1 Mol umgesetzter Äthylschwefelsäure je 1 Mol Schwefelsäure entsteht. Doch ist diese Zunahme des Titers n (dritte Vertikalspalte der folgenden Tabellen) nicht ohneweiters proportional zu setzen der umgesetzten Äthylschwefelsäure. n gibt nur einen Bruchteil der umgesetzten Äthylschwefelsäure, beziehungsweise der ihr gleichen Menge gebildeten Äthers an. Denn die zur Zeit t gebildete Schwefelsäure reagiert mit dem in großem Überschuß vorhandenen Alkohol unter teilweiser Rückbildung von Äthylschwefelsäure. Die zur Zeit t gebildete Äthermenge x (auch Schwefelsäuremenge, die sich primär nach Reaktion 2 gebildet hat) läßt sich aus der zugehörigen Zunahme des Titers n leicht berechnen, wenn man bedenkt, daß die zur Zeit t nach Reaktion 1 zu Äthylschwefelsäure umgesetzte Menge Schwefelsäure $y = x - n$ ist. Unter Kenntnis der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1, die nach früheren Untersuchungen¹ zu 1.7 ermittelt wurde, gilt dann mit der Beziehung

$$y = x - n$$

$$(x - y)(b - x - y) = 1.7 y^2.$$

Da b in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung 792 beträgt, n bekannt ist, läßt sich x auswerten zu

¹ R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

$$x = \frac{1.4}{3.4}n + \sqrt{\frac{nb}{1.7} - \left[\frac{0.7}{1.7} + \left(\frac{1.4}{3.4} \right)^2 \right] n^2}$$

beziehungsweise

$$x = 0.412n + \sqrt{n.466 - 0.242n^2}$$

Folgende Tabelle gibt für eine Reihe von n die zugehörigen Werte von x .

Tabelle 1.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40
x	22.0	31.3	38.5	44.7	50.3	55.3	59.9	64.2	68.3	72.2	104.2	129.6	151.5

Durch graphische Interpolation läßt sich nun leicht für alle zwischenliegenden Werte von n das zugehörige x ermitteln. x , das die zur Zeit t gebildete Äthermenge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung ausdrückt, ist in den vierten Spalten der folgenden Tabellen eingetragen.

Tabelle 2.

Menge Äthylschwefelsäure 21.8. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zu- nahme des Titers n	Daraus berech- nete Äther- menge x	K	K_1	K_2
0h	21.80	—	—	—	—	—
24	23.30	1.50	24.8	0.0573	0.0566	0.0527
48	24.05	2.25	32.9	0.0142	0.0354	0.0323
96	25.15	3.35	40.4	0.00927	0.0224	0.0198
144	26.05	4.25	46.0	0.00743	0.0172	0.0150
192	26.60	4.80	49.0	0.00420	0.0137	0.0120
314	27.50	5.70	53.7	0.00274	0.00960	0.00812
408	28.30*	6.50	57.5	0.00305	0.00803	0.00664

Tabelle 3.

Menge Äthylschwefelsäure 48·4. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0·00h	48·4	—	—	—
4·5	49·1	0·7	18·1	0·085
16·25	51·5	3·1	38·9	0·048
24·25	53·1	4·7	48·6	0·0426
48·00	56·4*	7·3	61·0	0·0270
94·00	59·9*	11·5	77·0	0·0174
191·00	65·2*	16·8	—	—
335·00	70·9*	22·5	—	—
552·00	77·5*	29·1	—	—

Tabelle 4.

Menge Äthylschwefelsäure 24·2. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0h	24·2	—	—	—
48	27·0	3·2	39·6	0·0350
94	27·8	3·6	42·0	0·0190
190	29·5	5·3	51·6	0·0115
335	31·2*	7·0	54·9	0·0076
552	32·9*	8·7	67·0	0·0067

Tabelle 5.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0h	21·8	—	—	—
120	25·1	3·3	40·2	0·0170
240	27·0	5·2	51·2	0·0101
288	27·7	5·9	54·6	0·00894

Tabelle 6.

Menge Äthylschwefelsäure 21·0. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge x	K
0 ^h	21·0	—	—	—
80	24·2	3·2	39·6	0·0243
120	25·1	4·1	42·0	0·0171
456	28·65	7·6	62·5	0·00671

Tabelle 7.

Menge Äthylschwefelsäure 10·9. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge x	K
0 ^h	10·9	—	—	—
216	12·6	1·7	28·6	0·0125
384	13·0	2·1	31·8	0·00781
504	13·3	2·7	34·0	0·00651
672	13·6	2·4	36·2	0·00508

Tabelle 8.

Menge Äthylschwefelsäure 65·2. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge x	K
0 ^h	65·2	—	—	—
48	75·0	9·8	71·3	0·0234
100	85·7	20·5	105·5	0·0159
191	99·5*	34·3	—	—
335	105·5*	40·3	—	—
552	108·8*	43·6	—	—

Tabelle 9.

Menge Äthylschwefelsäure 32·7. Menge Alkohol 792. Temperatur 100°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge x	K
0 ^h	32·7	—	—	—
168	40·9	8·2	64·8	0·0121
384	44·9*	12·2	79·2	0·00648

Für den Anfang der Reaktion, bei der die Menge des Wassers nicht erheblich ist, können wir die Geschwindigkeit der Rückbildung der Äthylschwefelsäure aus Schwefelsäure nach Reaktion 1 leicht aus früher gegebenen Daten¹ berechnen.

In einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und Alkohol (0·046 Mol H_2SO_4 in 1 Mol) ist die Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung (in Minuten)

bei 40° 0·00112

» 51° 0·0044

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt pro 10° also 3·63.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung sind demgemäß für die Temperaturen

von 100° 2·42

» 125° 61·2

» 135° 222·0

Im Hinblick auf diese Geschwindigkeiten ist man zur Annahme berechtigt, daß im Vergleich zur Ätherbildung nach Reaktion 2 das Estrifikationsgleichgewicht nach Gleichung 1 sich momentan einstellt.

Wir dürfen also die Ätherbildung formulieren nach:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x + y)(b - x - y)$$

¹ R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

worin x die zur Zeit t umgesetzte Äthermenge, a die Menge ursprünglich vorhandener, y die durch Reaktion 1 rückgebildete Menge Äthylschwefelsäure, b die ursprüngliche Menge Alkohol bedeutet. K ist die Geschwindigkeitskonstante.

Drücken wir y durch die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{(x-y)(b-x-y)}{y^2} = 1.7$$

aus, nimmt obige Gleichung eine so komplizierte Form an, daß die Integration nach den gewöhnlichen Methoden Schwierigkeiten bereitet.

Bedenken wir, daß wir b im Vergleich zu a groß gewählt haben, können wir für das Anfangsstadium der Reaktion x und y gegen b vernachlässigen, so daß

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x+y)b \quad (1)$$

resultiert, oder, da

$$\begin{aligned} x &= n + y \\ y &= x - n \end{aligned}$$

ist, erhält man

$$\frac{d(n+y)}{dt} = K(a-n)b \quad (2)$$

Aus $\frac{(x-y)b}{y^2} = 1.7$ folgt, da $n = x - y$

$$nb = 1.7y^2 \quad \text{oder} \quad y = \sqrt{\frac{b}{1.7}} \sqrt{n}$$

Setzen wir, da $\sqrt{\frac{b}{1.7}}$ konstant ist, diesen Ausdruck $= p$, ist $y = p \sqrt{n}$.

Obige Differentialgleichung 2 geht über in

$$\frac{dn}{a-n} + p \frac{d\sqrt{n}}{a-n} = Kb dt \quad (3)$$

Behufs Integration von $\frac{d\sqrt{n}}{a-n}$ setzen wir

$$\sqrt{n} = z, \text{ also } n = z^2$$

Wir haben also zu integrieren:

$$\frac{dz}{a-z^2} = \frac{dz}{(\sqrt{a}-z)(\sqrt{a}+z)}$$

Durch Zerlegung in Partialbrüche folgt

$$\frac{1}{(\sqrt{a}-z)(\sqrt{a}+z)} = \frac{\alpha}{(\sqrt{a}-z)} + \frac{\beta}{(\sqrt{a}+z)},$$

worin $\alpha = \beta = \frac{1}{2\sqrt{a}}$ ist.

Zwischen den bestimmten Grenzen 0 und t gilt also:

$$\begin{aligned} \int \frac{dz}{(\sqrt{a}+z)(\sqrt{a}-z)} &= \frac{1}{2\sqrt{a}} \int \frac{dz}{\sqrt{a}-z} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \int \frac{dz}{\sqrt{a}+z} = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}}. \end{aligned}$$

Da $\int \frac{dn}{a-n} = \ln \frac{a}{a-n}$ ist, ist Gleichung 3 in integrierter

Form zwischen den bestimmten Grenzen 0 und t :

$$K = \frac{2 \cdot 3}{b t} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}} \right\}.$$

Behufs Reduktion des Maßes Kubikzentimeter $^{1/10}$ molarer Lösung auf Konzentrationen haben wir noch b durch die Gesamt-molzahl des Systems, d. i. $a+b$ zu dividieren. Also

$$K = \frac{2 \cdot 3}{t} \cdot \frac{b+a}{b} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a}+\sqrt{n}}{\sqrt{a}-\sqrt{n}} \right\}. \quad (4)$$

In Tabelle 1 sind in der sechsten Spalte die so berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstante als K_1 eingetragen. Wie man sieht, zeigen dieselben einen enormen Abfall mit der Zeit.

Zunächst wäre daran zu denken gewesen, daß das Absinken der Konstanten auf Grund der Näherung zu setzen ist, nach der b konstant angenommen wurde, was theoretisch nicht der Fall ist.

Doch kann dies nicht dieses bedeutende Absinken der Konstanten erklären, denn berechnet man die Konstante K unter einer zweiten Annäherung, die eher noch einen größeren Fehler bedeutet, daß man nämlich auch a konstant setzt, das heißt:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot a \cdot b,$$

nach Integration also

$$K = \frac{x}{t \cdot a \cdot b}, \text{ beziehungsweise } K = \frac{x(a+b)}{t \cdot a \cdot b},$$

so müßte, falls der Näherungsfehler die Ursache der Konstanzabnahme wäre, diese bei der Berechnung nach zweiter Art mindestens doppelt so groß sein, als bei Berechnung von K nach Gleichung 4.

Die in der siebenten Spalte der Tabelle 1 als K_2 mitgeteilten Konstanten zeigen jedoch für den Anfang der Reaktion gute Übereinstimmung und erst bei Versuchen längerer Reaktionsdauer merkliche Abweichungen. Deshalb wurden für die übrigen Versuchsreihen der Tabellen 2 bis 9 die Werte von K nach dieser letzten Näherungsmethode berechnet. Auch bei direkter Auswertung der Differentialgleichung auf pag. 678 für zwei verschiedene Zeiten t_1 und t_2 , zu denen die umgesetzten Äthermengen x_1 und x_2 , die Titerzunahmen n_1 und n_2 gehören, nach

$$\frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2} = \frac{K}{a+b} \left(a - \frac{n_1 + n_2}{2} \right) \left[b + \frac{n_1 + n_2}{2} - (x_1 + x_2) \right]$$

zeigte das Abfallen der Konstanten deutlich, wie die Werte von K in der fünften Spalte der Tabelle 1 es zeigen.

Der Grund der so enormen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsdauer wäre vielleicht in der Annahme zu finden, daß das nach Reaktion 1 bei der Rückbildung von Äthylschwefelsäure gebildete Wasser katalytisch

verzögernd auf Reaktion 2 der Ätherbildung wirkt, was aus Analogie nicht verwunderlich wäre.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten zu gleichen Zeiten, bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der vorhandenen Äthylschwefelsäure, indem man die Werte von K in

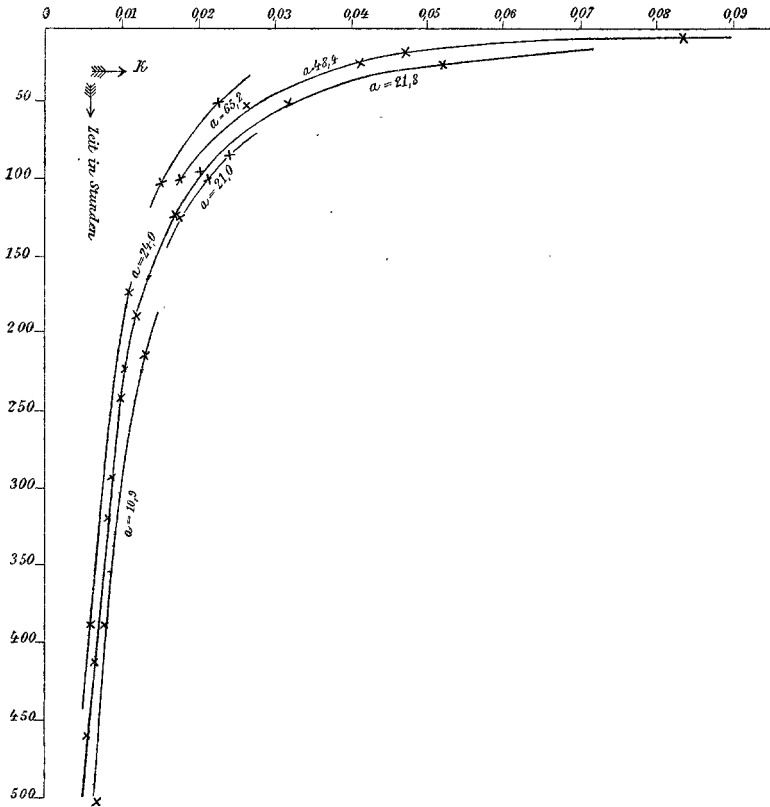


Fig. 1.

Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch aufträgt (Fig. 1), so sieht man, daß die Werte von K im allgemeinen nahe beisammen liegen. Doch ist deutlich die Neigung ausgeprägt, daß die Werte von K um so rascher sinken, je größer die Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure war. Auch dieser Umstand, soweit er nicht auf Kosten der Näherungsrechnung zu setzen ist, spricht für katalytisch verzögernde Wirkung von Wasser. Denn je größer die Anfangskonzentration

der Äthylschwefelsäure war, desto größer wird die Konzentration des durch die Reaktion 1 gebildeten Wassers zu gleicher Zeit sein müssen. Es soll natürlich nur nochmals betont werden, daß nur die Werte der Konstanten zu Anfang der Reaktion Anspruch auf Exaktheit machen können und dies aus zwei Gründen. Erstens einmal, weil nur für gegen b

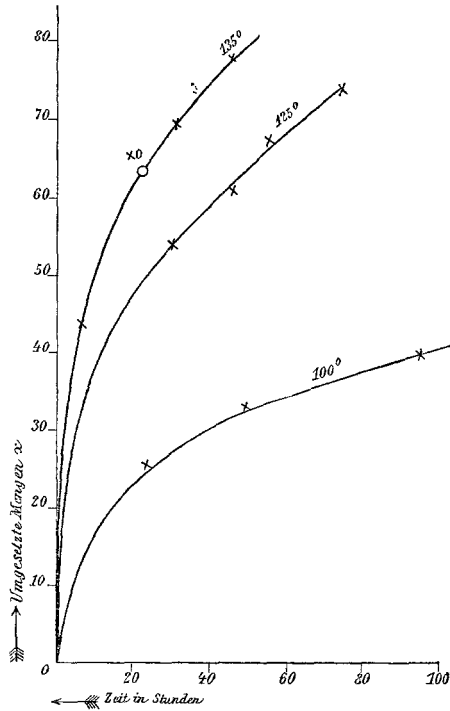


Fig. 2.

zu vernachlässigende Werte von x die erwähnten Näherungen erlaubt erscheinen. Zweitens gelten die erwähnten Reaktionsgleichungen nur insoweit, als homogenes System vorliegt. Hat die Wasser- und Ätherkonzentration im Verlaufe der Reaktion bestimmte Wertbeträge überschritten, tritt Trennung in zwei Schichten, eine ätherarme und ätherreiche Schicht, ein.

Für 0° habe ich bereits vor einiger Zeit¹ das Unmischbarkeitsintervall im quinternären System Äther, Alkohol, Äthyl-

¹ R. Kremann, Wiener Sitz. Ber., 119, 17. Februar 1910.

schwefelsäure, Wasser, Schwefelsäure abgegrenzt. Für höhere Temperatur ist die experimentelle Festlegung desselben nur schwer durchführbar. Jedenfalls wird es mit steigender Temperatur kleiner.

Sobald durch Fortschritt der Reaktion das System eine Zusammensetzung erreicht hat, die im Intervall der Unmischbarkeit liegt, gelten natürlich obige Überlegungen nicht mehr, die ja nur für homogene Systeme ihre Gültigkeit haben.

Die Versuche, bei denen Schichtenbildung eintrat, sind in den voranstehenden Tabellen mit Sternchen bezeichnet. Schichtenbildung ist der Grund, weshalb die direkt aus der Differentialgleichung ausgewertete Konstante K bei den letzten zwei Versuchen der Tabelle 1 nicht fallen, sondern scheinbares Steigen der Konstanten aufweist. Um den Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung zu studieren, wurden Versuche bei 125 und 135° unternommen, die in Tabelle 10 bis 13 mitgeteilt sind.

Es empfiehlt sich wegen der früher erwähnten Variation der Konstanten mit der Zeit nicht direkt die Konstanten zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten zu verwenden, sondern die Zeiten, in denen die gleichen Mengen Äther¹ umgesetzt waren.

Es wurden deshalb die umgesetzten Mengen x für Temperaturen von 135, 125 und 100° (letztere nach Tabelle 1) in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen (Fig. 2). Für gleiche umgesetzte Mengen x wurden die zugehörigen Zeiten in Stunden bei den drei Temperaturen als h^1 , h^2 , h^3 interpolatorisch bestimmt. Tabelle 14 gibt dann die so ermittelten Temperaturkoeffizienten pro 10° an, die im Mittel 2·5 betragen.

Diskutieren wir nun die Theorie der Ätherbildung im Sinne vorliegender Versuche:

Die Darstellung von Äther erfolgt durch die Zusammenbringung von Schwefelsäure und überschüssigem Alkohol. Dieses System erreicht bei den bei der Ätherbildung eingehaltenen Bedingungen eine Temperatur von 140°. Bei dieser

¹ Bezogen auf gleiche Anfangskonzentrationen der verwendeten Äthylschwefelsäure, und zwar: 21·8 cm^3 molarer Lösung.

Tabelle 10.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0·0h	21·8	—	—	—
7·5	25·7	3·9	44·0	0·276
22·5	30·4	8·6	66·5	0·139
31·5	31·2*	9·4	69·8	0·105
46·5	33·6*	11·8	78·0	0·0791
72·5	38·0*	16·2	—	—

Tabelle 11.

Menge Äthylschwefelsäure 21·8. Menge Alkohol 792. Temperatur 125°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0·0h	21·8	—	—	—
30·5	27·45	5·65	53·6	0·0828
46·0	29·05	7·25	60·6	0·0621
56·0	30·75*	8·95	68·0	0·0572
75·0	32·30*	10·50	73·9	0·0465

Tabelle 12.

Menge Äthylschwefelsäure 14·7. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zunahme des Titers <i>n</i>	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0h	14·7	—	—	—
24	18·8	4·1	45·2 ¹	0·132

¹ Berechnet auf die Anfangskonzentration 21·8 cm/Sek. $x = 67·0$.

Tabelle 13.

Menge Äthylschwefelsäure 29·4. Menge Alkohol 792. Temperatur 135°.

Zeit	Titer in Kubik- zentimeter ¹ / ₁₀ normaler Lösung	Zunahme des Titers "	Daraus berechnete Äthermenge <i>x</i>	<i>K</i>
0 ^h	29·4	—	—	—
24	44·0*	14·6	86·9 ¹	0·127

Tabelle 14.

<i>x</i>	<i>h</i> ₁ 135°	<i>h</i> ₂ 125°	<i>h</i> ₃ 100°	Temperaturkoeffizient ber. aus		
				<i>h</i> ₂ — <i>h</i> ₁	<i>h</i> ₂ — <i>h</i> ₃	<i>h</i> ₃ — <i>h</i> ₁
30	2	5	38	2·50	2·25	2·32
40	5	11	96	2·25	2·38	2·34
50	9	23	220	2·55	2·47	2·49
60	18	42	—	2·33	—	—
70	30	62	—	2·12	—	—
			im Mittel .	2·35	2·37	2·38

hat sich im System primär das Estergleichgewicht eingestellt, das infolge des Überschusses an Alkohol ganz auf der Esterseite liegen wird, d. h. die Hauptmenge der Schwefelsäure liegt als Äthylschwefelsäure vor. Infolge genügenden Überschusses an Alkohol sind die Bedingungen für die Ätherbildung nach Reaktionsgleichung 2 (pag. 671) gegeben.

Bei einer Temperatur von 140° geht, wie meine Versuche es zeigen, die Ätherbildung bereits ziemlich rasch vor sich, zumal ja der momentan gebildete Ester durch Abdestillieren immer wieder entfernt wird. Die hierbei zu Schwefelsäure umgesetzte Äthylschwefelsäure bildet sich aber anfangs zum

¹ Berechnet auf die Anfangskonzentration 21·8 cm/Sek. *x* = 64·4.

größten Teil, und zwar momentan zurück, zumal bei Ätherdarstellung der verbrauchte Alkohol stets durch Nachfließenlassen dieses Stoffes wieder ersetzt wird. Im Verlaufe der Reaktion reichert sich aber Wasser im System immer mehr und mehr an. Hiermit wird einmal infolge Verschiebung des Estergleichgewichtes die sich jeweilig einstellende Konzentration der Äthylschwefelsäure immer geringer, wodurch natürlich die in der Zeiteinheit gebildete, abdestillierende Äthermenge immer kleiner wird. Zum zweiten wird infolge der durch die katalytisch verzögernde Wirkung des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ätherbildung immer weniger Äther in der Zeiteinheit gebildet, d. h. die aus beiden Ursachen in der Zeiteinheit gebildete Äthermenge ist schließlich nicht mehr so groß, daß der Partialdruck des Äthers im Dampf des Systems solche Werte aufweist, um ein für den technischen Betrieb genügend ätherreiches Destillat zu liefern.
