$^1/_{10}$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 $^1/_{10}$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 Untersuchungen[1] zu 1·7 ermittelt wurde, gilt dann mit der Beziehung

$$y = x - n$$

$$(x - y)(b - x - y) = 1 \cdot 7 y^2.$$

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

---

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