

Zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution
und oberflächenaktiven Eigenschaften von Alkylarylsulfonaten. III

**Messungen an wäßrigen Lösungen
der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate,
der (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate
und der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt
14 C-Atomen in den Seitenketten**

VON FRIEDRICH ASINGER, WERNER BERGER¹⁾, EGON FANGHÄNEL¹⁾,
KLAUS R. MÜLLER¹⁾ und GERD RICHTER²⁾

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Von wäßrigen Lösungen der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate, der (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate und der isomeren p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten werden die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration am Stalagmometer bestimmt, die kritische Mizellkonzentration durch Leitfähigkeitsmessung ermittelt und Angaben über die Wasserhärtebeständigkeit sowie das Schaumvermögen mitgeteilt.

In den vorangegangenen Mitteilungen berichteten wir über die Darstellung einer Reihe reiner, definierter Alkylbenzolsulfonate mit jeweils 14 C-Atomen im Alkylteil³⁾. In der vorliegenden Veröffentlichung werden die Ergebnisse verschiedener Messungen an verdünnten wäßrigen Lösungen dieser Sulfonate mitgeteilt. Eine Diskussion der Resultate, auch im Vergleich mit Literaturangaben, soll einer späteren Publikation vorbehalten bleiben.

¹⁾ Teil der Dissertationen von W. BERGER ([1-7]-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate), E. FANGHÄNEL (p-Di-n-alkylbenzolsulfonate) und K. R. MÜLLER ([2-7]-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate), TU Dresden 1962.

²⁾ Die Gebrauchswertprüfungen wurden unter der Leitung von G. RICHTER im VEB Leuna-Werk „Walter Ulbricht“ ausgeführt.

³⁾ F. ASINGER, E. FANGHÄNEL, W. BERGER u. K. R. MÜLLER, J. prakt. Chem. **22**, 290 (1963).

1. Messung der Oberflächenspannung

Von den bekannten Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung verdünnter wäßriger Lösungen der Alkylbenzolsulfonate wählten wir die Stalagmometermethode nach J. TRAUBE⁴⁾. Sie gibt bei geringem apparativen Aufwand Ergebnisse, deren Genauigkeit für die hier durchzuführenden vergleichenden Messungen völlig ausreicht. Die Bestimmungen erfolgten bei 75° gegen eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre. Die Wahl der Versuchstemperatur ergab sich daraus, daß einige Vertreter der zu untersuchenden Sulfonate bei niedrigerer Temperatur keine genügende Löslichkeit aufweisen und zum anderen, um Vergleichsmöglichkeiten zu den Meßergebnissen von W. GRIESS⁵⁾ zu haben. Sämtliche Messungen wurden in bidestilliertem Wasser durchgeführt. Die Lösungen der Sulfonate zeigten nach zwei- bis dreistündigem Temperieren bei 75° die gleichen Ergebnisse wie nicht gealterte Lösungen. Wir führten jeweils mehrere Bestimmungen bei derselben Konzentration durch. Der mittlere Fehler beträgt bei Konzentrationen oberhalb $1,0-1,5 \times 10^{-3}$ Mol/l, d. h. nach dem Einbiegen der Oberflächen-Konzentrationskurven in den mehr oder weniger horizontalen Teil, nicht mehr als $\pm 0,05$ dyn · cm⁻¹. Vor allem bei den niedrigsten der gemessenen Konzentrationen sind die Ergebnisse ungenauer. Da jedoch die Kurven in diesem Bereich sehr steil verlaufen, wirken sich selbst verhältnismäßig große Fehler kaum aus.

Zum Vergleich bestimmten wir die Oberflächenspannung einiger Sulfonatlösungen mit dem Tensiometer⁶⁾ nach LÉCOMTE DU NOÛY. Die Meßergebnisse beider Methoden stimmen nur bei hohen Konzentrationen an Aktivsubstanz ($c > 2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) überein. Bei niedrigen Konzentrationen wirkt sich die Zeitabhängigkeit der Filmbildung⁷⁾ und die starke Beeinflussung der Oberflächenspannung durch geringe Verunreinigungen (s. unten) sowie die ständige Verdunstung des Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur ungünstig auf die Reproduzierbarkeit der Tensiometerwerte aus.

In den Tab. 1—3 sind die erhaltenen Werte der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration zusammengestellt und in den Abb. 1—3 graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind in Abb. 1 die von W. GRIESS⁵⁾ veröffentlichten Werte für das auch von ihm untersuchte 6-BTSNa⁸⁾ mit einbezogen.

4) J. TRAUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2644 (1887); Liebigs Ann. Chem. **265**, 27 (1891).

5) W. GRIESS, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **57**, 24—32, 168—172, 236—240 (1955).

6) Neues verbessertes Modell nach Prof. SEELICH, Nr. 8501, A. KRÜSS, Hamburg.

7) J. F. PADDAY, III. Intern. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, I, Sekt. A, 233.

8) BTSNa ist die Abkürzung für Benzyl-n-tridecan-p-sulfonat-(Na).

Die Kurven zeigen das übliche Bild für wäßrige Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe: Bereits sehr geringe Konzentrationen der Aktivsubstanz bewirken einen starken Abfall der Oberflächenspannung. Die durch eine gleiche Konzentrationsvergrößerung hervorgerufene Erniedrigung wird immer geringer, bis die Kurve sich schließlich einem „Sättigungswert“ nähert, d. h., ein weiterer Zusatz des grenzflächenaktiven Stoffes nur noch ein geringes Absinken der Oberflächenspannung ergibt. In dem Bereich, wo die Kurven in den horizontalen Teil übergehen, durchlaufen sie übereinstimmend mit den Angaben von W. GRIESS⁹⁾, P. KÜHN⁹⁾, F. W. GRAY und Mitarbeiter¹⁰⁾ u. a. kein Minimum, das von geringfügigen Verunreinigungen der Aktivsubstanz

Tabelle 1

Oberflächenspannung ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) wäßriger Lösungen der (1-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate in Abhängigkeit von der Konzentration, gemessen am Stalagmometer bei 75°

Sulfonat	Konzentration ($10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)						
	0,4	0,5	0,75	1,0	2,5	5,0	10,0
1-BTSNa	42,0	40,1	38,8	38,2	37,2	36,3	35,2
2-BTSNa	45,0	40,2	37,8	37,6	36,8	36,0	34,8
3-BTSNa	46,0	42,5	37,7	36,8	36,2	35,3	34,2
4-BTSNa	51,0	43,0	37,5	35,9	35,0	34,0	32,8
	($c = 0,3$)						
5-BTSNa	47,0	43,7	37,8	34,5	33,4	32,4	31,1
6-BTSNa	45,5	43,0	38,0	35,1	33,0	31,6	30,0
7-BTSNa	46,7	43,0	38,4	34,5	32,5	31,0	29,7

Tabelle 2

Oberflächenspannung ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) wäßriger Lösungen der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate in Abhängigkeit von der Konzentration, gemessen am Stalagmometer bei 75°

Sulfonat	Konzentration ($10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)					
	0,1	0,5	0,75	1,0	2,5	5,0
1-PhTSSNa ¹¹⁾	59,0	40,1	38,6	38,1	37,2	36,3
2-PhTSSNa	59,0	40,4	38,3	37,3	36,1	35,6
3-PhTSSNa	58,5	42,4	38,2	36,8	35,1	34,5
4-PhTSSNa	58,8	41,5	38,0	36,3	34,9	33,8
5-PhTSSNa	56,7	42,8	37,5	35,3	33,3	31,7
6-PhTSSNa	56,2	43,0	38,7	34,5	32,0	30,9
7-PhTSSNa	57,4	44,7	39,3	34,3	31,5	30,4

⁹⁾ P. KÜHN, Dissertation, TU Berlin 1956.

¹⁰⁾ F. W. GRAY, J. F. GERECHT u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **20**, 511-524 (1955).

¹¹⁾ PhTSSNa ist die Abkürzung für Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonat-(Na).

Tabelle 3

Oberflächenspannung ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$) wäßriger Lösungen der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten in Abhängigkeit von der Konzentration, gemessen am Stalagmometer bei 75°

Sulfonat	Konzentration ($10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$)								
	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,5	5,0	10,0
p-(1,S/13) ¹²⁾	45,4	39,5	38,1	37,7	—	37,1	—	36,2	35,5
p-(1/13,S)	48,8	—	39,1	36,3	36,1	35,8	—	35,5	34,0
p-(2,S/12)	47,6	42,6	38,7	37,0	36,5	36,5	—	36,0	35,2
p-(2/12,S)	49,2	—	41,1	35,8	35,3	35,0	—	34,4	33,4
p-(3,S/11)	50,2	—	40,5	37,2	36,6	36,3	—	35,6	34,5
p-(3/11,S)	48,9	—	42,8	38,1	35,0	34,1	—	32,9	32,2
p-(4/10)-S	49,7	—	42,4	37,5	34,5	33,3	—	32,7	31,8
p-(5/9)-S	49,9	—	43,0	38,4	—	33,1	31,6	31,0	29,8
p-(6/8)-S	49,7	—	43,0	38,7	—	32,8	30,6	29,6	28,1
p-(7,S/7)	49,9	—	42,8	38,6	—	33,1	30,1	29,1	27,7

durch höhere Homologe¹³⁾¹⁴⁾, Neutralöl^{15–18)} und durch Fremdionen, besonders Erdalkalitionen^{19–21)}, hervorgerufen wird.

In eigenen Untersuchungen wurde an p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten der Einfluß von Fremdionen und Neutralöl auf den Verlauf der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven näher verfolgt²²⁾. Wir konnten dabei feststellen, daß Erdalkalitionen, besonders Calciumionen, im vormizellaren Bereich ein ausgeprägtes Minimum hervorrufen. Die Ursache hierfür ist in der Bildung eines Calciumsulfonatkomplexes zu suchen, der sich auf Grund seiner geringen Hydrophilie (Calciumdialkylbenzolsulfonate sind in Wasser schwerlöslich) bevorzugt an der Oberfläche anreichert. Mit beginnender Mizellbildung wird der Komplex in die Assoziate aufgenommen, wodurch die Oberflächenspannung wieder ansteigt und Werte erreicht, die denen der reinen Lösung entsprechen.

Mit dem Ansteigen der c_K -Werte der isomeren p-Di-n-alkylbenzolsulfonate verschiebt sich das Minimum nach höheren Konzentrationen und verflacht merklich.

¹²⁾ Kurzbezeichnung für p-Di-n-alkylbenzolsulfonate: Die Zahlen drücken die Anzahl der C-Atome in den Seitenketten aus, das p- die Stellung der Alkylketten zueinander. Das S als Abkürzung für die Sulfogruppe steht immer an der Zahl, die die zur Sulfogruppe o-ständige Alkylgruppe repräsentiert. Bei Isomerengemischen steht das S außerhalb der Klammer (siehe Mitteilung II¹⁾).

¹³⁾ G. D. MILES, J. physik. Chem. **49**, 71 (1945).

¹⁴⁾ L. SHEDLOVSKY, J. ROSS u. C. W. JAKOB, J. Colloid Sci. **4**, 25 (1949).

¹⁵⁾ E. F. WILLIAMS, N. T. WOODBERRY u. J. K. DIXON, J. Colloid Sci. **12**, 452 (1957).

¹⁶⁾ G. D. MILES u. L. SHEDLOVSKY, J. physik. Chem. **48**, 57 (1944).

¹⁷⁾ S. E. HARROLD, J. physik. Chem. **63**, 317 (1959).

¹⁸⁾ D. REICHENBERGER, Trans. Faraday Soc. **43**, 467 (1947).

¹⁹⁾ G. S. HARTLEY, Kolloid-Z. **88**, 22 (1939).

²⁰⁾ E. J. CLAYFIELD u. J. B. MATHEWS, Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, Butterworth, London 1957, Vol. **1**, 172.

²¹⁾ J. W. GERSHMAN, J. physik. Chem. **61**, 581–584 (1957).

²²⁾ S. E. FANGHÄNEL, Dissertation, TU Dresden 1962.

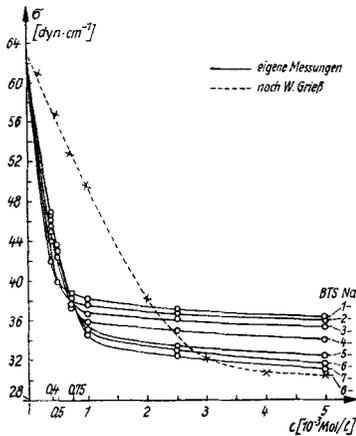


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der (1-7)-Benzyltridecan-p-sulfonate von der Konzentration bei 75°

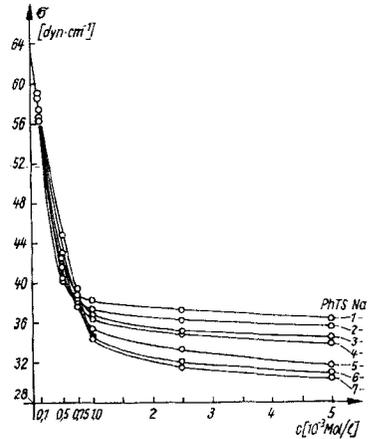


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der (1-7)-Phenyltetradecan-p-sulfonate von der Konzentration bei 75°

Ein Prozent unsulfonierter Kohlenwasserstoff im p-Di-n-alkylbenzolsulfonat ruft im Gegensatz zu Erdalkalitionen keine wesentliche Veränderung der Oberflächenspannung-Konzentrationskurven hervor.

2. Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration

In wäßrigen Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe stehen die Einzelionen im Gleichgewicht mit größeren Aggregaten, den Mizellen. Die Zusammenlagerung der Einzelionen wird jedoch erst ab einer bestimmten Konzentration an Aktivsubstanz, der kritischen Mizellkonzentration (c_k), für die Eigenschaften der Lösung bestimmend. Oberhalb dieses Wertes, der naturgemäß einen mehr oder weniger breiten Bereich darstellt, bewirkt eine Konzentrationserhöhung kaum noch eine weitere Vergrößerung der Konzentration an Einzelionen, da diese bevorzugt in den Mizellen eingebaut werden. Es ist demzufolge verständlich, daß bei der c_k die Konzentrationsabhängigkeit der verschiedensten physikalischen Eigenschaften der Lösung eine sprunghafte Ver-

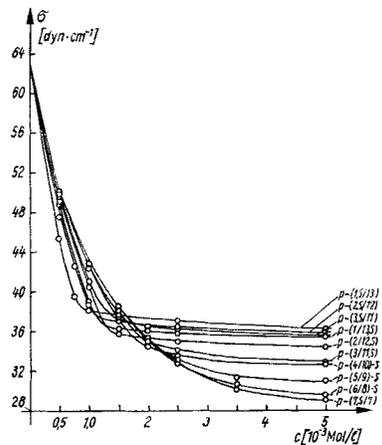


Abb. 3. Abhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten von der Konzentration bei 75°

änderung erfährt, worauf sich sämtliche Verfahren zur Bestimmung dieser Größe gründen.

Vergleiche der nach verschiedenen Methoden erhaltenen c_k -Werte^{21)23–27)} zeigen, daß die Meßergebnisse untereinander gewisse Abweichungen aufweisen. Besonders die wegen ihrer einfachen Durchführbarkeit sehr verbreitete „Titration“ gegen bestimmte organische Farbstoffe als Indikator wird allenthalben als ungünstig beurteilt^{26–29)}. Wir bestimmten daher die c_k -Werte durch Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten wäßrigen Sulfonat-lösungen steigender Konzentration bei 75° (vgl. hierzu 21) 27) 30–33).

Die angewandte Versuchsanordnung ist zwar nicht genau genug, um exakte Werte der Äquivalentleitfähigkeit zu gewinnen, zur Erkennung der

Tabelle 4

Kritische Mizellbildungskonzentrationen (10^{-3} Mol·l⁻¹) der (1–7)-Benzyl-*n*-tridecan-*p*-sulfonate, der (1–7)-Phenyl-*n*-tetradecan-*p*-sulfonate und der *p*-Di-*n*-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten

Sulfonat	c_k -Wert	Sulfonat	c_k -Wert
1-BTSNa	0,67	1-PhTSSa	0,67
1-BTSNa	0,68	2-PhTSSa	0,72
3-BTSNa	0,79	3-PhTSSa	0,77
4-BTSNa	0,93	4-PhTSSa	0,83
5-BTSNa	1,08	5-PhTSSa	0,93
6-BTSNa	1,24	6-PhTSSa	1,30
7-BTSNa	1,36	7-PhTSSa	1,73
p-(1,S/13)	0,86	p-(1/13,S)	1,60
p-(2,S/12)	1,27	p-(2/12,S)	2,02
p-(3,S/11)	1,68	p-(3/11,S)	2,55
p-(4/10)-S	2,37	p-(5/9)-S	3,68
p-(6/8)-S	4,55	p-(7,S/7)	4,75

²³⁾ J. STAUFF, Kolloidchemie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

²⁴⁾ E. GÖTTE, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **56**, 583–587, 670–675 (1954).

²⁵⁾ H. HESS, W. PHILLIPPOFF u. H. KIESING, Kolloid-Z. **88**, 40–51 (1939).

²⁶⁾ H. B. KLEVENS, J. physic. Chem. **51**, 1143–1154 (1947).

²⁷⁾ M. MIURA u. T. MATSUMOTO, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **21**, 51–56 (1957);

vgl. C. **1960**, 5735.

²⁸⁾ B. K. MUKERJEE u. K. J. MYSELS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2937 (1955).

²⁹⁾ A. K. BISWAS u. B. K. MUKERJEE, J. physic. Chem. **64**, 1–4 (1960).

³⁰⁾ R. G. PAQUETTE, E. C. LINGAFELDER u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **65**, 686–692 (1943).

³¹⁾ D. B. LUDLUM, J. physic. Chem. **60**, 1240–1243 (1956).

³²⁾ E. LOTTERMOSEER u. F. PÜSCHEL, Kolloid-Z. **63**, 175–192 (1933).

³³⁾ K. A. WRIGHT, A. D. ABBOTT, V. SIVERTZ u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **61**, 549–554 (1939).

Knickpunkte in den λ/\sqrt{c} -Kurven, auf die es hier ankam, jedoch ausreichend. Die in Tab. 4 angegebenen Werte sind aus mehreren Messungen gemittelt.

Je größer der Wert der kritischen Mizellkonzentration ist, desto weniger genau ist der Knickpunkt in den Leitfähigkeitskonzentrationskurven zu erkennen. Bei c_k -Werten bis zu etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l beträgt der Fehler weniger als $\pm 0,02 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, bei den Werten darüber etwa $\pm 0,02$ bis $\pm 0,05 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

3. Wasserhärtebeständigkeit

Die Wasserhärtebeständigkeit wurde nach DIN-Vorschrift 53 905 bei 80° bestimmt. Die Alkyl- und Dialkylbenzolsulfonate mit einem c_k -Wert unter $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l sind nicht härtebeständig, während Sulfonate mit einer höheren kritischen Mizellbildungskonzentration bedingt beständig sind (c_k -Werte s. Tab. 4).

4. Schaumvermögen

Das Schaumvermögen bestimmten wir nach der IG-Schlagmethode (DIN-Vorschrift 53 902) bei 75° und einer Konzentration von 1 g/l und 2 g/l in dest. Wasser und in Wasser von 15° deutscher Härte. Die angewandten Konzentrationen liegen bei den (1—7)-PhTSNa und den (2—7)-BTSNa oberhalb der c_k , so daß Vergleiche sinnvoll sind. Die Ergebnisse gehen aus Tab. 5 hervor.

Das Schaumvermögen der Monoalkylbenzolsulfonate ist in dest. Wasser sehr gut. Obwohl die Meßgenauigkeit verhältnismäßig gering ist, kann man doch eine Zunahme des Schaumvolumens mit dem Verzweigungsgrad des Alkylrestes erkennen. Durch eine Konzentrationserhöhung der Aktivsubstanz von 1 g/l auf 2 g/l wird keine nennenswerte Steigerung der Meßwerte hervorgerufen. Das ist verständlich, da wir uns in beiden Fällen in einem Konzentrationsbereich oberhalb der c_k befinden.

In hartem Wasser (15° d. H.) ist ein deutliches Absinken der Schaumfähigkeit festzustellen, was bei der geringen Wasserhärtebeständigkeit der Sulfonate verständlich ist. Ein Vergleich der einzelnen Werte ist nicht möglich, da durch die Ausfällung der schwer löslichen Salze verschiedene, nicht bekannte Konzentrationen der für das Schäumen nur verantwortlichen gelösten Teile der Aktivsubstanz zurückbleiben.

Für die p-Di-n-alkylbenzolsulfonate sind die Schaumvolumina für 2 g/l angegeben (vgl. Tab. 5), da nur bei dieser Konzentration für alle Verbindungen die kritische Mizellbildungskonzentration überschritten wird. Es ist auch hier ein Ansteigen der Schaumvolumina bei den grenzflächenaktivsten Verbindungen zu beobachten, obgleich die mittleren Glieder der isomeren Reihe ein unerwartet niedriges Schaumvermögen zeigen.

Tabelle 5

Schaumvermögen der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate, der (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate und der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14-C-Atomen in den Seitenketten bei 75°, ausgedrückt durch das Schaumvolumen in ml

Sulfonat	destill. Wasser		Wasser von 15° d. H.	
	1 g/l	2 g/l	2 g/l	2 g/l
1-PhTSNa	465	490	40	50
2-PhTSNa	630	690	55	130
3-PhTSNa	560	630	70	120
4-PhTSNa	650	780	160	460
5-PhTSNa	830	840	150	430
6-PhTSNa	610	680	90	180
7-PhTSNa	870	890	90	26
2-BTSNa	650	760	15	65
3-BTSNa	730	770	120	200
4-BTSNa	960	920	250	460
5-BTSNa	800	880	90	210
6-BTSNa	930	970	170	290
7-BTSNa	990	1030	170	340
p-(1,S/13)	—	670	—	120
p-(2,S/12)	—	770	—	80
p-(1,13,S)	—	530	—	220
p-(3,S/11)	—	600	—	90
p-(2/12,S)	—	850	—	430
p-(3/11,S)	—	580	—	170
p-(4/10)-S	—	480	—	240
p-(5/9)-S	—	940	—	60
p-(6/8)-S	—	990	—	40
p-(7,S/7)	—	960	—	70

5. Beschreibung der Versuche

Bestimmung der Oberflächenspannung

Die gesamte Versuchsanordnung (Stalagmometer und Vorlage) war mit einem Heizmantel umgeben, der über einen Thermostat mit Wasser von 75° gespeist und erschütterungsfrei aufgebaut wurde. In der Vorlage befand sich eine kleine Menge Wasser. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu erhalten, führten wir die Untersuchungen bei konstanter Tropfgeschwindigkeit (3 Tropfen pro Minute) durch.

Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration

Die Widerstandsmessungen erfolgten in einer Leitfähigkeitszelle mit glatten Platinelektroden und einer Widerstandskapazität von 0,1615 cm⁻¹. In dieser Zelle wurden jeweils 20 ml der zu messenden vortemperierten Lösung einpipettiert. Zum Konstanthalten der Meßtemperatur diente ein Ultrathermostat nach HÖPFLER, in dem die gefüllte Leitfähig-

keitszelle vor der Messung noch 15 Minuten temperierte. Das verwendete bidestillierte Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sie wurde jeweils vor Beginn der Messungen bestimmt und bei der Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit berücksichtigt. Zur Widerstandsmessung diente eine WHEATSTONESche Brückenordnung, als Nullinstrument ein Kopfhörer. Zur Erzeugung von hochfrequentem Wechselstrom, der zur Vermeidung von Polarisationserscheinungen notwendig ist, verwendeten wir einen Tonfrequenzgenerator; als Vergleichswiderstand einen im Bereich von 0,1—10000 Ohm veränderlichen Rheostaten.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Aachen, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1963.