

Die Sulfonsäuren und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Paul Lux**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1909.)

Die Sulfonsäuren gehören zu den stärksten Säuren und scheinen bezüglich der Größe ihrer elektrolytischen Dissoziationskonstante sogar Salze mit zwei einwertigen Ionen zu übertreffen. Während aber von den letztgenannten Stoffen allgemein angenommen wird, daß sie dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht folgen, ist für Sulfonsäuren die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes als möglich erachtet worden.¹ Wir haben daher diese Frage näher untersucht. Die Versuche sind 1904/5 ausgeführt worden.

A. Versuche

von

Paul Lux.

I. Messungsverfahren.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde nach der Methode von F. Kohlrausch² vorgenommen. Die Wheatstone'sche Brücke wurde mittels eines Widerstandskastens, der in sich genau war und auch als Vergleichswiderstand diente, geeicht. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde mit einer 0·02-*n*-Chlorkaliumlösung bestimmt; die spezifische Leitfähigkeit

¹ Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II. 1, 695; Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 340 bis 342, 344 (1902).

² Vgl. Ostwald, Zeitschrift für physik. Chemie, 2, 561 (1888).

dieser Lösung wurde nach Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst¹ zu 0·002765 angenommen. Das Widerstandsgefäß hatte die Arrhenius'sche Form und befand sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 25° des Wasserstoffthermometers gehalten wurde; die Temperaturschwankungen betragen höchstens $\pm 0\cdot05^\circ$. Die Verdünnungen wurden nach Ostwald im Widerstandsgefäß mittels Pipetten hergestellt. Letztere waren genau gegeneinander abgeglichen.

Das verwendete Wasser zeigte die spezifische Leitfähigkeit von $1\cdot0 - 1\cdot8 \times 10^{-6}$ (reziproke Ohm).

Im folgenden bedeuten:

V das Volumen in wahren Litern, in welchen eine Gramm-molekel ($O = 16$) der Substanz gelöst ist;

μ die molekulare Leitfähigkeit (in reziproken Ohm);

μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung;

α das Verhältnis $\mu : \mu_\infty$.

II. β -Naphtalinsulfosäure.

1. Darstellung der Präparate.

Die β -Naphtalinsulfosäure wurde gewählt, weil sie leicht rein darstellbar und nicht allzu hygroskopisch ist. Beim Erhitzen von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht bei 80 bis 100° α - und β -Sulfosäure (und zwar vorwiegend die erstere), bei höherer Temperatur fast ausschließlich β -Sulfosäure.² Ich stellte die Säure nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren her, wählte aber zur Reinigung nicht die Calcium-, sondern die Bleisalze,³ die mittels Bleiglätte erhalten wurden. Das bei 100° getrocknete Salz wurde mit 85prozentigem Alkohol ausgekocht, dann aus Wasser umkrystallisiert. Die durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Säure war noch gelblich gefärbt und konnte durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser weiß erhalten werden.

¹ Wied. Ann., 64, 417 (1898).

² Merz und Weith, Ber. der Deutschen chem. Ges., 3, 196 (1870).

³ Merz, Zeitschr. für Chemie, N. F., 4, 394 (1868); vgl. auch Merz und Mülhäußer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 3, 710 (1870).

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigte sie den Schmelzpunkt 122 bis 124°. Krafft und Roos¹ geben für $C_{10}H_7SO_3H \cdot H_2O$ den Schmelzpunkt 124 bis 125° an. Meine Säure zeigte noch einen sehr geringen Eisengehalt, welcher aus dem Bleioxyd stammte. Um diese Verunreinigung zu entfernen, wurde die Säure aus Benzol umkrystallisiert. Es löst sich ungefähr 1 Teil Säure in 500 Teilen siedenden Benzols, in kaltem Benzol nur Spuren. Die gereinigte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt; die Eisenreaktion war verschwunden, der Glührückstand unbedeutend (0·05%). Titrationen ergaben 99·8 bis 99·9% $C_{10}H_7SO_3H \cdot H_2O$. Das Präparat war also genügend rein.

Das Kalium- und Natriumsalz wurde aus der freien Säure durch Neutralisieren mit dem betreffenden Carbonat gewonnen und dreimal umkrystallisiert, dann bei 130° längere Zeit getrocknet.

0·5437 g Kaliumsalz gaben 0·1930 g K_2SO_4 . K gef. 15·93%, ber. für $C_{10}H_7O_3SK$ 15·88%.

0·5426 g Natriumsalz gaben 0·1680 g Na_2SO_4 . Na gef. 10·02%, ber. für $C_{10}H_7O_3SNa$ 10·00%.

Eine Analyse des Kaliumsalzes ist bereits von Merz,² eine des Natriumsalzes nach Abschluß dieser Versuche von E. Fischer³ mitgeteilt worden.

Das, wie es scheint, noch nicht analysierte Silbersalz fällte ich durch Zusatz einer Silbernitratlösung zu einer konzentrierten Säurelösung, krystallisierte es dreimal aus Wasser um und trocknete es bei 110°.

0·5221 g Silbersalz lieferten beim Glühen im Porzellantiegel 0·1791 g Silber. Ag gef. 34·30%, ber. für $C_{10}H_7O_3SAg$ 34·25%.

2. Leitfähigkeit der Salze.

Die Messung der Leitfähigkeit des Silbersalzes scheiterte daran, daß sich Silber an den platinieren Platinen Elektroden niederschlug; die Leitfähigkeit nahm rasch zu. Die mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion aus-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 2823 (1893).

² Zeitschr. für Chemie, N. F., 4, 398 (1868).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 4144 (1906).

gewaschenen Elektroden gaben an verdünnte Salpetersäure eine Substanz ab, die durch Salzsäure fällbar war. Solche Silberabscheidungen können vielleicht auch manche Messung an anderen Silbersalzen beeinflusst haben.

Eine Messung an dem Silbersalz einer Naphtalinsulfosäure, deren Konstitution nicht angegeben ist, findet sich in einer Arbeit von Löb und Nernst.¹

Den folgenden Messungsergebnissen sind die entsprechenden μ_{∞} beigelegt.² Die Leitfähigkeit des Wassers (1.4×10^{-6}) ist abgezogen.

β -Naphtalinsulfosaures Kalium.

I. 0.2410 g $C_{10}H_7O_3SK$ gelöst in 250.53 cm^3 .

V	256	512	1024
μ ³	99.3	100.9	102.5
μ_{∞}	105.3	104.9	105.0

II. 0.1205 g $C_{10}H_7O_3SK$ gelöst in 250.53 cm^3 .

V	512	1024
μ	101.3	102.6
μ_{∞}	105.3	105.1

Im Mittel ist $\mu_{\infty} = 105.1$. Durch Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations (74) erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions den Wert 31.1.

Messungen an naphtalinsulfosaurem Kalium, dessen Konstitution nicht angegeben ist, liegen bereits von Ostwald⁴ vor. Sie geben etwas höhere Werte (für $V = 256, 512, 1024$, $\mu = 100.7, 103.3, 105.9$ 5).

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 959 (1888).

² Berechnet unter Verwendung der bei Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, p. 415, angegebenen Zahlen.

³ Mittel aus zwei Reihen in verschiedenen Widerstandsgefäßen.

⁴ Zeitschr. für physik. Chemie, 1, 86 (1887).

⁵ Umgerechnet mit dem Faktor 1.066 nach Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann., 64, 453 (1898).

β -Naphtalinsulfosaures Natrium.I. 0·2253 g $C_{10}H_7O_3SNa$ gelöst in 250·53 cm^3 .

V.....	256	512	1024
μ	76·7	77·9	79·6
μ_∞	82·7	81·9	82·1

II. 0·1126 g $C_{10}H_7O_3SNa$ gelöst in 250·53 cm^3 .

V.....	512	1024
μ	78·5	79·7
μ_∞	82·5	82·2

Der Mittelwert von μ_∞ ist 82·3, woraus sich mit dem Werte 51 für die Beweglichkeit des Natriumions 31·3 als Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ergibt.

Messungen an naphtalinsulfosaurem Natrium von nicht angegebener Konstitution sind ebenfalls von Ostwald gemacht worden. Sie sind an zwei Stellen¹ mit etwas abweichenden Werten aufgeführt, liegen aber durchwegs höher als meine Zahlen. Die Umrechnung mit dem Faktor 1·066 ergibt:

V.....	256	512	1024
μ nach Ostwald I.....	78·1	81·1	83·6
μ » » II.....	79·0	80·5	81·4

3. Beweglichkeit des β -Naphtalinsulfosäureions.

Das Gesamtmittel für die Beweglichkeit des Ions der β -Naphtalinsulfosäure ist 31·2. Löb und Nernst² leiten für Naphtalinsulfosäure von nicht angegebener Konstitution den wesentlich größeren Wert 39·4 ab.³

Addiert man zu 31·2 die Beweglichkeit des Wasserstoffions 347, so folgt für die freie Säure 378·2. Die aus der Atomzahl geschätzte Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist 376.⁴ Das aus den Salzen abgeleitete μ_∞ der Säure ist also größer als der Atomzahl entspricht. Dieselbe Erscheinung ging

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 1, 82 (1887), und Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II¹, 751 (1893).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 962 (1888).

³ Umgerechnet mit dem Faktor 1·069; vgl. Kohlrausch, Holborn und Diesellhorst, Wied. Ann., 64, 452 (1898).

⁴ Hierbei sind die bei Ostwald-Luther angegebenen Zahlen zugrunde gelegt.

bereits aus den Ostwald'schen Messungen an Sulfosäuren hervor.¹

4. Leitfähigkeit der β -Naphthalinsulfosäure.

Bei den Versuchsreihen I bis XI und XVIII wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung (meist durch Lösen von 2·6 bis 3 g Säure in 100·18 cm^3 Wasser) bereitet, der Gehalt der Lösung durch zweimalige Titration mit 0·05224-*n*-Barytlösung und Lackmus bestimmt und diese konzentriertere Lösung gegebenenfalls mittels genau geeichter Pipetten und Meßkolben verdünnt. Für die Verdünnung wurde der aus der Titration berechnete Wert angenommen. Die aus der Wägung berechneten Verdünnungen sind (wohl wegen Hygroskopizität und eines kleinen Aschegehaltes der Säure sowie wegen Alkali-aufnahme aus dem Glase) etwas kleiner. Der Unterschied beträgt im Mittel 0·2% und erreicht im ungünstigsten Falle 0·4%. Verdünnungen im Widerstandsgefäß wurden nach Ostwald vorgenommen. Die wiederholten Eichungen der Pipetten unterschieden sich höchstens um 0·05%.

Bei den Versuchen XII bis XVII und XIX wurden verdünnte Lösungen direkt aus gewogenen Säuremengen bereitet. Bei XIX wurde die verwendete Säure titriert, bei XII bis XVII als 99·8% $C_{10}H_8O_3S \cdot H_2O$ enthaltend angenommen.

Im folgenden bedeutet:

a Gramm Säure ($C_{10}H_8O_3S \cdot H_2O$), die, wenn nichts anderes angegeben ist, zu 100·18 cm^3 Lösung aufgefüllt wurden;

v' Verdünnung in Litern, aus *a* berechnet ohne Korrektur wegen des zu geringen Titers der Säure;

c_1 und c_2 Kubikzentimeter 0·05224-*n*-Barytlösung (wenn nichts anderes angegeben, verbraucht für 20·00 cm^3 Säurelösung);

c_m Mittelwert von c_1 und c_2 ;

v Verdünnung in Litern, berechnet aus der Titration der Lösung oder aus dem Gewicht der Säure unter Berücksichtigung ihres Titers.

Die Leitfähigkeit des Wassers wurde nicht abgezogen.

¹ Vgl. die Zusammenstellung bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 339 (1902).

Aus dem Verlauf der einzelnen Verdünnungsreihen geht hervor, daß jene Fehler, welche eine ganze Verdünnungsreihe gleichmäßig beeinflussen (also insbesondere die Fehler bei Herstellung der Ausgangslösungen, daneben vielleicht auch Fehler in der Kapazität des Widerstandsgefäßes), gegen die Fehler des Meßverfahrens und der Verdünnung im Widerstandsgefäß bei weitem überwiegen. Dies folgt daraus, daß die einzelnen Meßreihen bei der graphischen Darstellung mit $\log V$ oder $v^{-\frac{1}{2}}$ als Abszissen regelmäßig verlaufende Kurven geben, die sich bei weitem nicht so häufig schneiden, wie es der Fall sein müßte, wenn die zufälligen Fehler der einzelnen Leitfähigkeitsmessungen überwiegen würden. Gibt eine Meßreihe mit der Ausgangslösung einen höheren Wert als eine zweite, so findet sich das gleiche auch meistens bei den folgenden Verdünnungen. Größere Fehler bei den einzelnen Leitfähigkeitsmessungen oder Verdünnungen im Widerstandsgefäß müßten beträchtliche Knicke in den Kurven erzeugen; sie kommen aber verhältnismäßig selten vor. Da sonach die größten Fehler wahrscheinlich von der Bereitung der Lösungen herühren, ist es wohl denkbar, daß die vorkommenden Knicke mindestens zum Teil ebenfalls nicht auf eigentlichen Meßfehlern beruhen, sondern auf zufälligen Verunreinigungen der Lösung durch Staub u. dgl. Leider entsprach der zur Verfügung stehende Raum in bezug auf Güte der Luft und Staubfreiheit nicht den Anforderungen, die für genaue Leitfähigkeitsmessungen erfüllt sein sollten.

I. $a = 2.6563$, $v' = 8.530$, $c_1 = 44.73$, $c_2 = 44.78$,
 $c_m = 47.75$, $v = 8.556$.

$V \dots$	8.556	17.11	34.22	68.44	136.9	273.8	547.6	1095.1
$\mu \dots$	337.8	349.3	357.9	364.4	369.6	373.4	376.7	380.2

II. $a = 2.8467$, $v' = 7.960$, $c_1 = 48.00$, $c_2 = 48.10$,
 $c_m = 48.05$, $v = 7.968$.

$V \dots$	39.92	79.84	159.7	319.4	638.8	1278
$\mu \dots$	360.3	366.4	370.7	374.1	376.4	378.1

¹ Dieser Wert wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

III. $a = 2.7683$, $v' = 8.185$, $c_1 = 46.71$, $c_2 = 46.78$,
 $c_m = 46.75$, $v = 8.190$. 20 cm^3 dieser Lösung auf 100.18 cm^3
verdünnt.

V....	41.03	82.06	164.2	328.4	656.8	1313
μ....	360.2	365.6	369.8	373.9	375.7	377.7

IV. 20.00 cm^3 der Lösung III ($v = 41.03$) auf 250.53 cm^3
verdünnt.

V....	513.9	1028	2056
μ....	374.9	376.2	377.7

V. $a = 2.8242$, $v' = 8.023$, $c_1 = 47.58$, $c_2 = 47.60$,
 $c_m = 47.59$, $v = 8.045$. 20 cm^3 dieser Lösung auf 250.53 cm^3
verdünnt.

V....	100.8	201.6	403.2	806.4	1612
μ...	367.2	370.6	374.3	375.8	376.6

VI. 20.00 cm^3 der Lösung V ($v = 100.8$) auf 100.18 cm^3
verdünnt.

V....	504.9	1010	2020
μ....	374.3	375.8	376.7

VII. $a = 2.8379$, $v' = 7.984$, $c_1 = 47.85$, $c_2 = 47.90$,
 $c_m = 47.87$, $v = 7.998$. 20 cm^3 dann auf 250.53 cm^3 verdünnt.

V....	100.2	200.4	400.8	801.6
μ....	367.4	371.8	375.3	377.7

VIII. Dieselbe Lösung ($v = 7.998$) im Widerstandsgefäß
verdünnt.

V..	16.00	32.0	64.0	128.0	256.0	512.0	1024
μ..	348.1	357.6	363.9	369.0	372.6	376.6	378.1

IX. 9.936 cm^3 der Lösung VII ($v = 100.2$) auf 100.18 cm^3
verdünnt.

V....	1010	2020
μ....	377.1	378.1

X. $a = 2.8687$, $v' = 7.899$, $c_1 = 48.25$, $c_2 = 48.28$,
 $c_m = 48.27$, $v = 7.932$. 10 cm^3 dieser Lösung auf 250.53 cm^3
verdünnt.

V....	198.7	397.4	794.8	1590
μ....	371.9	374.9	376.9	378.3

XI. $20 \cdot 00 \text{ cm}^3$ der konzentrierten Lösung des vorigen Versuches ($v = 7 \cdot 932$) auf $100 \cdot 18 \text{ cm}^3$ verdünnt, $10 \cdot 00 \text{ cm}^3$ dieser Lösung auf $100 \cdot 18 \text{ cm}^3$.

$$\begin{array}{r} V \dots 398 \cdot 1 \quad 796 \cdot 2 \quad 1592 \\ \mu \dots 375 \cdot 3 \quad 376 \cdot 9 \quad 378 \cdot 3 \end{array}$$

XII. $a = 0 \cdot 1205$, gelöst in $501 \cdot 06 \text{ cm}^3$. $V = 942 \cdot 6$, $\mu = 375 \cdot 8$.

XIII. $a = 0 \cdot 2353$, gelöst in $1002 \cdot 16 \text{ cm}^3$. $V = 965 \cdot 1$, $\mu = 375 \cdot 4$.

XIV. $a = 0 \cdot 2308$, gelöst in $501 \cdot 06 \text{ cm}^3$.

$$\begin{array}{r} V \dots 492 \cdot 0 \quad 984 \cdot 0 \quad 1968 \\ \mu \dots 374 \cdot 3 \quad 376 \cdot 5 \quad 377 \cdot 2 \end{array}$$

XV. $a = 0 \cdot 2557$, gelöst in $250 \cdot 53 \text{ cm}^3$.

$$\begin{array}{r} V \dots 222 \cdot 1 \quad 444 \cdot 2 \quad 888 \cdot 4 \quad 1777 \\ \mu \dots 371 \cdot 6 \quad 374 \cdot 8 \quad 376 \cdot 2 \quad 377 \cdot 0 \end{array}$$

XVI. $a = 0 \cdot 3040$, gelöst in $250 \cdot 53 \text{ cm}^3$.

$$\begin{array}{r} V \dots 186 \cdot 7 \quad 373 \cdot 4 \quad 746 \cdot 8 \\ \mu \dots 370 \cdot 8 \quad 374 \cdot 5 \quad 375 \cdot 3 \end{array}$$

XVII. $a = 0 \cdot 2251$, gelöst in $1002 \cdot 16 \text{ cm}^3$. $V = 1009$, $\mu = 377 \cdot 0$.

XVIII. $a = 1 \cdot 2050$, $v' = 18 \cdot 80$, $c_1 = 40 \cdot 67$ (für 40 cm^3 Säurelösung), $v = 18 \cdot 83$. 20 cm^3 dieser Lösung auf $501 \cdot 06 \text{ cm}^3$ verdünnt.

$$\begin{array}{r} V \dots 471 \cdot 7 \quad 943 \cdot 4 \quad 188 \cdot 7 \\ \mu \dots 375 \cdot 3 \quad 376 \cdot 6 \quad 377 \cdot 1 \end{array}$$

XIX. $0 \cdot 5443 \text{ g}$ Säure brauchten $45 \cdot 97 \text{ cm}^3$ Barytlösung. Die Säure enthielt daher $99 \cdot 78\%$ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$. $0 \cdot 4253 \text{ g}$ dieser Säureprobe in $1002 \cdot 16 \text{ cm}^3$ gelöst.

$$\begin{array}{r} V \dots 534 \cdot 0 \quad 1068 \\ \mu \dots 375 \cdot 7 \quad 376 \cdot 7 \end{array}$$

III. *p*-Toluolsulfosäure.

1. Verwendete Präparate.

Die Toluolsulfosäuren und ihre Salze wurden von Claesson und Wallin¹ ausführlich beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente mir das *p*-toluolsulfosaure Barium, welches Herr Dr. Reinhold List in Salbke-Westerhüsen Herrn Prof. Wegscheider freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Da das Salz rein war, war es leicht, daraus durch Zerlegung mit der berechneten Menge Schwefelsäure reine Säure zu gewinnen. Durch Neutralisieren der Säure mit den Carbonaten des Kaliums und Natriums sowie mit Silberoxyd wurden die entsprechenden Salze gewonnen,

Die Identität der Säure stellte ich fest durch Überführung des Kaliumsalzes in das Sulfochlorid und Sulfamid. Das Sulfochlorid schmolz gemäß den Angaben² bei 69°, das Sulfamid bei 137° (angegeben 136°³ und 137°⁴).

2. Leitfähigkeit der Salze.

p-Toluolsulfosaures Kalium.

I. 0·2057 g C₇H₇O₃SK gelöst in 250·53 cm³.

V.....	256·0	512·0	1024
μ.....	101·6	103·7	105·3
μ _∞	107·6	107·7	107·8

II. 0·1028 g gelöst in 250·53 cm³.

V.....	512·0	1024
μ.....	103·7	105·0
μ _∞	107·7	107·5

Im Mittel ist μ_∞ = 107·6.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 1848 (1879).

² Jaworsky, Jahresb. für Chemie, 1865, 542; Krafft und Roos, Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 2259 (1892).

³ Claesson und Wallin, Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 1853 (1879).

⁴ Wolkow, Zeitschr. für Chemie, N. F., 6, 323 (1870).

p-Toluolsulfosaures Natrium.0·1900 g C₇H₇O₃SNa gelöst in 250·53 cm³.

V.....	256·0	512·0	1024
μ.....	78·7	80·4	81·8
μ _∞	84·7	84·4	84·3

Mittel μ_∞ = 84·5.*p*-Toluolsulfosaures Silber.0·3533 g Salz gaben 0·1365 g Ag. Ag gef. 38·64⁰/₀, ber. für C₇H₇O₃SAg 38·67⁰/₀.0·2184 g gelöst in 100·18 cm³.

V.....	128	256	512	1024
μ.....	88·9	91·2	93·1	94·5
μ _∞	96·9	97·2	97·1	97·0

Eine zweite Reihe gab für μ um 0·9 bis 2·6 höhere Werte. Es konnte auch hier Silberabscheidung an der Elektrode beobachtet werden. Die Messung am Silbersalz wurde daher nicht benützt.

3. Beweglichkeit des *p*-Toluolsulfosäureions.

Aus dem Kaliumsalz folgt 33·6, aus dem Natriumsalz 33·5, im Mittel 33·6.¹ Daher ist für die Säure μ_∞ = 33·6 + 347 = 380·6. Die Schätzung nach der Atomzahl gibt 377·3, also eine ähnliche Abweichung wie bei anderen Sulfosäuren.

4. Leitfähigkeit der *p*-Toluolsulfosäure.²

Diese Säure wurde vor der β-Naphtalinsulfosäure untersucht; die geringere Übung sowie die ungenauere Bestimmung der Verdünnungen bewirkte mangelhaftere Übereinstimmung der Ergebnisse. Es wurde nur je eine Titration (und zwar zum Teil mit kleinerem Barytverbrauch) gemacht. Es bedeuten:

b die Kubikzentimeter Säurelösung, welche zur Titration verwendet wurden;

c die verbrauchten Kubikzentimeter Barytlösung;

¹ Die mitgeteilte Messung des Silbersalzes würde 34·0 geben.

² Vergl. Bonomi da Monte und Zoso, Chem. Zentr. 1898, I, 307.

N die Normalität der Barytlösung.

a, v' und v haben dieselbe Bedeutung wie bei der β -Naphtholinsulfosäure.

I. $b = 20, c = 16 \cdot 30, N = 0 \cdot 05210$.

$V \dots$	23·55	47·10	94·20	188·4	376·7	753·4
$\mu \dots$	353·8	361·8	368·1	373·4	376·2	380·3

II. $b = 40, c = 21 \cdot 15, N = 0 \cdot 05210$.

$V \dots$	36·30	72·60	145·2
$\mu \dots$	358·4	365·6	372·7

III. $b = 60, c = 11 \cdot 10, N = 0 \cdot 05210$.

$V \dots$	103·7	207·4	414·8	830	1660
$\mu \dots$	368·7	371·9	374·9	376·7	379·1

IV. $b = 40, c = 23 \cdot 30, N = 0 \cdot 05210$.

$V \dots$	32·94	65·88	131·8	263·6	527·2
$\mu \dots$	357·9	365·4	371·4	374·5	377·6

V. $b = 100, c = 25 \cdot 55, N = 0 \cdot 05210$.

$V \dots$	75·10	150·2	300·4	600·8	1202
$\mu \dots$	367·7	371·7	374·7	378·6	381·6

VI. $b = 40, c = 26 \cdot 70, N = 0 \cdot 05202, V = 28 \cdot 80. 20 \text{ cm}^3$ dieser Lösung auf $100 \cdot 19 \text{ cm}^3$ verdünnt.

$V \dots$	144·3	288·6	577·1	1154
$\mu \dots$	370·2	373·6	377·2	378·9

VII. $b = 29 \cdot 692, c = 45 \cdot 20, N = 0 \cdot 05202, V = 12 \cdot 63. 5 \cdot 004 \text{ cm}^3$ dieser Lösung auf $100 \cdot 18 \text{ cm}^3$ verdünnt.

$V \dots$	252·8	505·6	1011	2022
$\mu \dots$	372·7	374·4	375·8	378·2

VIII. $b = 29 \cdot 692, c = 37 \cdot 10, N = 0 \cdot 05202, V = 15 \cdot 39. 5 \cdot 004 \text{ cm}^3$ dieser Lösung auf $100 \cdot 18 \text{ cm}^3$ verdünnt.

$V \dots$	308·1	616·2	1232
$\mu \dots$	373·4	375·1	376·7

IX. $b = 39.982$, $c = 34.55$, $N = 0.05202$, $V = 22.25$.
 20 cm^3 dieser Lösung auf 100.18 cm^3 verdünnt.

$V \dots$	111.4	222.9	445.7	891.4	1783
$\mu \dots$	369.2	373.0	375.1	378.6	379.9

X. $b = 29.692$, $c = 44.40$, $N = 0.05202$, $V = 12.86$.
 20 cm^3 dieser Lösung auf 100.23 cm^3 verdünnt.

$V \dots$	64.44	128.9	257.8	515.6	1031
$\mu \dots$	366.6	370.4	373.6	377.8	380.9

XI. $b = 29.692$, $c = 26.55$, $N = 0.05202$, $V = 21.50$.
 10 cm^3 dieser Lösung auf 100.18 cm^3 verdünnt.

$V \dots$	215.4	430.8	861.6	1723
$\mu \dots$	373.2	377.2	378.5	380.3

Bei den folgenden Versuchen wurden die Lösungen durch Abwägen der Säure hergestellt. Die Titrationsen ergaben 99.8 bis 99.95, im Mittel 99.88% $C_7H_8O_3S.H_2O$.

a hat dieselbe Bedeutung wie bei der β -Naphthalinsulfosäure.

XII. $a = 0.8599$.

$V \dots$	22.18	44.36
$\mu \dots$	353.8	359.7

XIII. $a = 0.9442$.

$V \dots$	20.19	40.38	80.76
$\mu \dots$	352.8	358.7	369.4

XIV. $a = 0.1319$.

$V \dots$	144.6	289.2
$\mu \dots$	372.5	374.7

XV. $a = 0.2454$.

$V \dots$	77.71	155.42
$\mu \dots$	365.4	368.9

XVI. $a = 0.2643$.

$V \dots$	72.16	144.32	288.64	577.28	1154.6
$\mu \dots$	366.7	368.7	373.4	376.6	381.6

XVII. $a = 0.3362$. 20 cm^3 dieser Lösung auf 100.18 cm^3 verdünnt.

$V \dots$	284.2	568.4	1136.8
$\mu \dots$	373.7	378.1	378.9

XVIII. $a = 0.1415$.

$V \dots$	134.8	269.6
$\mu \dots$	369.2	372.7

XIX. $a = 0.3710$.

$V \dots$	51.40	102.8
$\mu \dots$	362.8	366.1

XX. $a = 0.1847$.

$V \dots$	103.3	206.6	413.2
$\mu \dots$	368.8	371.7	375.3

XXI. $a = 0.1225$.

$V \dots$	155.7	311.4	622.8
$\mu \dots$	368.3	371.8	376.1

B. Berechnungen und Folgerungen

von

Rud. Wegscheider.

I. Leitfähigkeit der β -Naphthalinsulfosäure.

1. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Aufgabe bestand darin, die Versuche unter Ausgleichung der zufälligen Beobachtungsfehler darzustellen, ohne dabei willkürliche, den Charakter der Versuchsergebnisse ändernde Annahmen einzuführen. Auch die Wahl einer bestimmten Form einer Interpolationsformel bedeutet eine willkürliche Annahme, welche bisweilen imstande ist, eine wirklich vorhandene Gesetzmäßigkeit bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen.¹ Es muß daher sorgfältig erwogen werden, ob die in

¹ Siehe diesbezüglich das Zahlenbeispiel in meiner ungefähr gleichzeitig in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinenden Mitteilung über Gültigkeitsgrenzen des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes.

Betracht kommenden Interpolationsformeln in der Tat den Charakter der Versuchsergebnisse nicht ändern. Eine solche Änderung liegt z. B. auch dann vor, wenn zwar die Interpolationsformel die Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen darstellt, aber die Abweichungen nicht unregelmäßig verteilt sind, sondern einen systematischen Gang zeigen.

Zunächst wurde versucht, direkt aus den Versuchsergebnissen eine Formel auszurechnen. Es wurde von der Kohlrausch'schen Formel¹ $\mu = \mu_{\infty} - Av^{-\frac{1}{2}}$ ausgegangen. Da sie nicht ausreichte, wurde sie durch ein Glied $Bv^{-\frac{2}{3}}$ erweitert, μ_{∞} wurde auf Grund der Leitfähigkeit der Salze zu $378 \cdot 2$ angenommen, A und B nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den ersten Beobachtungen der Versuchsreihen I bis XI (also ohne Berücksichtigung der im Widerstandsgefäß hergestellten Verdünnungen) berechnet.

Die von Herrn Dr. Lux ausgeführte Rechnung ergab:

$$\mu = 378 \cdot 2 - 15 \cdot 65 v^{-\frac{1}{2}} - 143 \cdot 6 v^{-\frac{2}{3}}$$

Die Abweichungen dieser Formel von den Versuchsergebnissen sind nicht groß. Unter 68 Werten lieferten 28 Abweichungen zwischen 0 und 1·0, 29 zwischen 1·0 und 2·0 und nur 11 Abweichungen über 2·0. Die größte Abweichung betrug 2·9 oder 0·77%. Die größten Abweichungen kommen fast ausnahmslos bei den höheren Verdünnungen jener Versuchsreihen vor, welche in der graphischen Darstellung auffallende Knicke zeigen und dadurch den Verdacht erregen, daß bei Herstellung einer Verdünnung ein größerer Fehler unterlaufen ist.

Nichtsdestoweniger mußte diese Formel verworfen werden; denn sie gibt von $v = 16$ bis $v = 186$ fast ausnahmslos größere Werte als die Beobachtungen, von $v = 198$ aufwärts dagegen fast ausnahmslos kleinere. Sie gibt also offenbar den wirklichen Verlauf der Beobachtungen nicht wieder.

Für weitere Rechnungen wurden alle Versuchszahlen herangezogen, aber zunächst auf gleiche Verdünnungen umgerechnet. Dies konnte auf Grund der Wahrnehmung geschehen, daß das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch und Maltby² ($\mu = A - Bv^{-\frac{1}{2}}$) so angenähert gültig ist, daß zwischen zwei im Verhältnis 1:2 stehenden Verdünnungen ohne merkliche Fehler linear nach $v^{-\frac{1}{2}}$ interpoliert werden kann. In dieser Weise wurden aus jeder Versuchsreihe Werte von μ für bestimmte Werte von $v^{-\frac{1}{2}}$ gewonnen. Aus diesen Werten wurden Mittelwerte gebildet.

¹ Wied. Ann., 26, 200 (1885).

² Wiss. Abh. der phys.-techn. Reichsanstalt. 3, 157 (1900).

Da die Verdünnung im Widerstandsgefäß bisweilen mit nicht unwesentlichen Fehlern behaftet sein kann, die dann auch die folgenden Verdünnungen beeinflussen, wurden den Einzelwerten bei Bildung des Mittels verschiedene Gewichte beigelegt, und zwar den Werten, welche dem Bereich zwischen dem Anfangswert und der ersten Verdünnung angehören, das Gewicht 4, dem folgenden Bereich (bis zur zweiten Verdünnung) das Gewicht 3, dem folgenden das Gewicht 2, den übrigen das Gewicht 1. Den Reihen XIV bis XVI wurde nur ein halb so großes Gewicht beigelegt als den übrigen (also 2, 1·5, 1, 0·5).

Die Reihen XII, XIII und XVII, bei denen keine Verdünnungen gemacht wurden, konnten bei dieser Rechenweise nicht mitbenutzt werden.

Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle unter $\mu_{\text{gef.}}$ angegeben. Die größten und kleinsten Einzelwerte sind unter μ_{Max} und μ_{Min} danebengesetzt, ebenso die größte Abweichung vom Mittel (Δ_1) und die Summe der Gewichte der verwendeten Einzelwerte (G).

Diese $\mu_{\text{gef.}}$ wurden nun benutzt, um wieder nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Formel zu rechnen. Es wurde das Quadratwurzelgesetz zugrunde gelegt, aber durch ein Glied Cv^{-1} erweitert. Man erhielt so:

$$\mu = 381 \cdot 28 - 140 \cdot 378 v^{-\frac{1}{2}} + 30 \cdot 92 v^{-1}.$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte sind unter μ_2 angegeben. Daneben finden sich die Differenzen $\mu_{\text{gef.}} - \mu_2 = \Delta_2$. Diese Formel stellt, was die Größe der Abweichungen betrifft, die Beobachtungen sehr befriedigend dar; denn die größte Abweichung von den Mittelwerten $\mu_{\text{gef.}}$ ist 0·6, die mittlere Abweichung 0·23, die größte Abweichung von einem Einzelwert der μ 1·5. Aber trotzdem kann diese Formel nicht als ein unverfälschter Ausdruck der Beobachtungen betrachtet werden, denn die Δ_2 zeigen einen zwar verwickelten, aber deutlichen Gang.¹

Auch die letzte Interpolationsformel von Kohlrausch und Maltby² ($\Lambda_0 - \Lambda/\Lambda^p = cm^{\frac{1}{2}}$), welche die Versuche an Salzlösungen bis 0·1 normal so gut wiedergibt, befriedigt bei der

¹ Vgl. dazu die Messungen von Gorke (Zeitschr. für physik. Chemie, 61, 500 [1908]) an der Pikrinsäure, die ebenfalls den Eindruck erwecken, daß das Quadratwurzelgesetz zwar nur geringfügig, aber doch systematisch von den Beobachtungen abweicht.

² Jahrb. für Elektrochemie, 7, 138 (1900).

β -Naphtalinsulfosäure nicht. Die Konstanten der Formel wurden aus den μ -Werten für $\log V = 3.0$, 2.4 und 2.0 (376.7 , 372.7 und 367.3) berechnet. Es ergab sich:

$$(380.306104 - \mu) \mu^{5.203686} = 10^{15.461710} v^{-\frac{1}{2}}.$$

Das p wird also hier negativ. Die hiermit berechneten Werte sind unter μ_3 aufgeführt, daneben die Differenzen $\Delta_3 = \mu_{\text{gef.}} - \mu_3$.

Diese Formel gibt die Beobachtungen an verdünnten Lösungen (von $V = 100$ aufwärts) etwas besser wieder als die vorige, wenn auch immerhin die Abweichungen denselben systematischen Charakter zeigen; sie weicht dagegen bei konzentrierten Lösungen stark ab. Es ist kein Zweifel, daß die Übereinstimmung bei den verdünnten Lösungen erheblich verschlechtert würde, wenn man die Formel den konzentrierten Lösungen besser anpassen wollte.

Vielleicht ungefähr ebenso brauchbar wie die vorerwähnte Formel von Kohlrausch und Maltby ist die wesentlich einfachere Formel $(\mu_\infty - \mu)^p \log V = C$. Eine Darstellung der verdünnteren Lösungen mit dieser Formel ist im folgenden Abschnitt gegeben.

Diese Versuche, zu Formeln zu gelangen, welche die Beobachtungen ohne jede Verzerrung wiedergeben, waren also fehlgeschlagen. Daher schien es am richtigsten, von der Rechnung einer Formel ganz abzusehen und nur die Unregelmäßigkeiten der Differenzquotienten der $\mu_{\text{gef.}}$ etwas auszugleichen. Hierzu war die Darstellung nach $v^{-\frac{1}{2}}$ wenig geeignet, da die ersten Differenzquotienten bei $v^{-\frac{1}{2}} = 0.05$ bis 0.055 sich so rasch ändern, daß man geradezu von einem Sprung reden kann. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man die Abhängigkeit des μ von $\log V$ untersucht. Es wurden daher aus den $\mu_{\text{gef.}}$ die μ -Werte für runde Werte von $\log V$ (um je 0.1 steigend) nach dem Quadratwurzelgesetz interpoliert und diese Werte nur so weit geändert, als zur Erzielung eines regelmäßigen, wenn auch keineswegs einfachen Ganges der Differenzquotienten erforderlich war. So entstanden folgende Werte:

$\log V$	3.2	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	2.4
μ (ausgeglichen) ...	377.4	377.1	376.7	376.3	375.9	375.4	374.7	373.8	372.7
$\log V$	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5
μ (ausgeglichen) ...	371.5	370.2	368.8	367.3	365.7	364.0	362.1	360.0	357.6

Aus diesen ausgeglichenen Werten wurden dann wieder die μ für runde Werte von $v^{-\frac{1}{2}}$ interpoliert (linear nach $v^{-\frac{1}{2}}$). So entstanden die in der Tabelle unter M angegebenen Werte, die ich für den richtigsten Ausdruck der Versuchsergebnisse halte und die für die Ermittlung anderer Werte linear nach $v^{-\frac{1}{2}}$ zu interpolieren sind. Daneben stehen unter Δ_4 die Unterschiede $\mu_{\text{gef.}} - M$ und unter Δ_5 die größte Abweichung der M von einem (durch unmittelbare Interpolation der Versuche gewonnenen) Einzelwert.

Man sieht, daß die Δ_4 größtenteils 0 sind, 0.2 nicht übersteigen und jedenfalls keinen ausgeprägten Gang zeigen. Der größte Wert von Δ_5 ist 1.4.

v	$v^{-\frac{1}{2}}$	$\mu_{\text{gef.}}$	μ_{Max}	μ_{Min}	Δ_1	G	μ_2	Δ_2	μ_3	Δ_3	μ_4	Δ_4	Δ_5
1600	0.025	377.4	378.3	376.3	1.1	21.5	377.8	-0.4	377.5	-0.1	377.4	0	1.1
1111	0.030	376.9	377.8	375.8	1.1	27.5	377.1	-0.2	376.9	0	376.9	0	1.1
816.8	0.035	376.3	377.7	375.4	1.4	28.5	376.4	-0.1	376.3	0	376.3	0	1.4
625.0	0.040	375.8	377.1	374.8	1.3	35	375.7	+0.1	375.7	+0.1	375.8	0	1.3
493.8	0.045	375.3	376.4	374.2	1.1	28	375.0	+0.3	375.1	+0.2	375.31	0	1.1
400.0	0.050	374.9	375.3	374.3	0.6	20.5	374.3	+0.6	374.4	+0.5	374.7	+0.2	0.6
380.6	0.055	374.0	374.4	373.4	0.6	18	373.7	+0.3	373.8	+0.2	374.0	0	0.6
277.7	0.060	373.2	373.6	372.5	0.7	20	373.0	+0.2	373.1	+0.1	373.2	0	0.7
204.1	0.070	371.6	372.0	370.7	0.9	20	371.6	0	371.7	-0.1	371.6	0	0.9
156.3	0.080	370.0	370.6	369.5	0.6	16	370.2	-0.2	370.3	-0.3	370.1	-0.1	0.6
123.4	0.090	368.7	369.3	368.2	0.6	17	368.9	-0.2	368.8	-0.1	368.7	0	0.6

100·0	0·100	367·4	368·0	368·9	0·6	17	367·5	-0·1	367·3	+ 0·1	367·3	+0·1	0·7
82·64	0·110	366·1	366·7	365·6	0·6	9	366·2	-0·1	365·7	+ 0·4	366·0	+0·1	0·7
69·44	0·120	364·8	365·3	364·5	0·5	11	364·9	-0·1	363·9	+ 0·9	364·7	+0·1	0·6
59·17	0·130	363·5	364·0	363·2	0·5	13	363·5	0	362·1	+ 1·4	363·5	0	0·5
51·02	0·140	362·3	362·7	361·9	0·4	13	362·2	+0·1	360·1	+ 2·2	362·3	0	0·4
44·44	0·150	361·0	361·4	360·6	0·4	13	360·9	+0·1	357·9	+ 3·1	361·0	0	0·4
25·00	0·200	354·5	354·6	354·4	0·1	7	354·5	0	348	+11	354·5	0	0·1

Eine weitere Prüfung, ob die M den Tatsachen entsprechen, kann dadurch ausgeführt werden, daß sie mit den ersten Werten jeder Verdünnungsreihe verglichen werden; denn diese sind jedenfalls fehlerfreier als die folgenden. Dieser Vergleich ist in der folgenden Zusammenstellung gegeben. Von den Versuchen I und VIII, die mit $V < 25$ beginnen, ist die erste über $V = 25$ fallende Verdünnung aufgenommen. Die nach der Art ihrer Ausführung minder zuverlässigen Versuchsreihen XII bis XVII sind durch einen Stern gekennzeichnet. μ_{gef} bedeutet den direkt beobachteten Wert, M den aus den M der vorigen Tabelle interpolierten. Δ ist $\mu_{\text{gef.}} - M$.

Versuch...	VIII	I	II	III	VII	V	XVI*	X	XV*	XI
$v^{-\frac{1}{2}}$	0·1768	0·1709	0·1582	0·1561	0·09991	0·099861	0·07319	0·07093	0·06710	0·05012
$\mu_{\text{gef.}}$	357·6	357·9	360·3	360·2	367·4	367·2	370·8	371·9	371·6	375·3
M	357·5	358·3	359·9	360·2	367·3	367·4	371·1	371·5	372·1	374·7
Δ	+0·1	-0·4	+0·4	0	+0·1	-0·2	-0·3	+0·4	-0·5	+0·6
	XVIII	XIV*	VI	IV	XIX	XII*	XIII*	XVII*	IX	
$v^{-\frac{1}{2}}$	0·04605	0·04508	0·04450	0·04412	0·04328	0·03257	0·03219	0·03148	0·03147	
$\mu_{\text{gef.}}$	375·3	374·3	374·3	374·9	375·7	375·8	375·4	377·0	377·1	
M	375·2	375·3	375·3	375·4	375·5	376·6	376·6	376·7	376·7	
Δ	+0·1	-1·0	-1·0	-0·5	+0·2	-0·8	-1·2	+0·3	+0·4	

1 Die Interpolation aus den ausgeglichenen μ gibt 375·36. Da die zweite Dezimale ganz unsicher ist, mußte sie vernachlässigt werden; 375·4 würde den regelmäßigen Gang der Differenzen stören.

Von 19 Werten zeigen 12 Abweichungen bis zu 0·4 (0·11%), 3 von 0·5 bis 0·7 (bis 0·2%) und 4 größere Abweichungen (höchstens 1·2 oder 0·32%). Noch günstiger liegt die Sache, wenn man sich auf die 13 Werte ohne Stern beschränkt; 10 zeigen Abweichungen bis 0·11%, 2 bis 0·2% und nur einer eine größere. Somit halten die *M* auch dieser Prüfung stand.

2. Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

Aus der Leitfähigkeit der Salze folgt unter Zugrundelegung der bei organischen Säuren und Salzen gewöhnlich gebrauchten Zahlen für die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit der Salze mit der Verdünnung und für die Ionenbeweglichkeiten¹ für die Leitfähigkeit der β -Naphthalinsulfosäure bei unendlicher Verdünnung der Wert 378·2. Diese Zahl dürfte sicherer sein, als man glauben könnte, wenn man das Augenmerk bloß auf die Unsicherheit der Beweglichkeit des Wasserstoffions richtet.² Setzt man in Anlehnung an die von Drucker³ für 18° gegebenen Beweglichkeiten bei 25° für *K* 73·9, *Na* 50·2, *H* 346, so erhält man aus dem Natriumsalz 378·1, aus dem Kaliumsalz 377·2. Nimmt man dagegen, ausgehend von der letzten Berechnung von Kohlrausch⁴ für 25° *K* zu 74·1, *Na* zu 51·0, *H* zu 348 an, so erhält man 379·3 und 379·0. Jedenfalls kommt man nicht auf 380, wenn man nicht etwa für die Beweglichkeit des *H* einen der von den Autoren selbst fallen gelassenen älteren Werte oder den Gorke'schen Wert 353 annimmt; letzterer würde allerdings zu $\mu_{\infty} = 384$ führen.

Während somit die Leitfähigkeit der Salze als wahrscheinlichsten Wert für das μ_{∞} der Säure eine bei ungefähr 378 liegende Zahl ergibt, führt die nach dem erweiterten Quadratwurzelgesetz berechnete Formel für die Leitfähigkeit der Säure auf 381·28, die von Kohlrausch und Maltby auf 380·31. Die graphische Extrapolation der Kurven, die mit $v^{-\frac{1}{2}}$ als

¹ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. Leipzig, Engelmann, 1902, p. 415.

² Vgl. diesbezüglich die Zusammenstellung bei Gorke, Zeitschr. für physik. Chemie, 61, 502 (1908); ferner Noyes und Kato, ebendort, 62, 437 (1908); Drucker, ebendort, 62, 742 (1908).

³ Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 83 (1907).

⁴ Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 342 (1907).

Abszissen gezeichnet sind, gibt 380 oder etwas darüber. Das liegt jedoch nur an der Wahl der Abszissen. Wählt man als Abszisse $\log V$, so erhält man bei Zeichnung der einzelnen Versuchsreihen ein etwas divergierendes Büschel von Kurven, welche sich einer der Abszissenachsen parallelen Geraden asymptotisch nähern. Eine solche Darstellung ist zur Ermittlung des Wertes von μ_∞ wenig geeignet. Aber immerhin sieht man, daß eine graphische Extrapolation auf einen bei ungefähr 378 liegenden Wert insbesondere dann führt, wenn die Kurve den Stellen angepaßt wird, wo die Einzelkurven am dichtesten liegen. Jedenfalls kann gesagt werden, daß die Krümmung der Kurve mit einem wenig über 378 liegenden Wert von μ_∞ , aber allerdings auch mit höheren gut verträglich ist.

Um dies auch rechnerisch zu zeigen, sei erwähnt, daß die $\mu_{\text{gef.}}$ der vier größten Verdünnungen der Tabelle sich sowohl durch die Formel $(378 \cdot 2 - \mu)^{0.13} \log V = 3 \cdot 141$ als auch durch $(381 - \mu)^{0.37} \log V = 5 \cdot 148$ gut darstellen lassen. Die zweite Formel ist allerdings auch noch für größere Konzentrationen brauchbar. Die nach der ersten Formel berechneten Werte sind mit μ_1 , die Werte der zweiten Formel mit μ_2 bezeichnet.

$V \dots$	1600	1111	816.8	625.0	493.8	400.0	330.6	277.1	204.1
$\mu_{\text{gef.}}$	377.4	376.9	376.3	375.8	375.3	374.9	374.0	373.2	371.6
$\mu_1 \dots$	377.3	376.9	376.4	375.8	374.9	373.9	372.8	371.3	367.6
$\mu_2 \dots$	377.4	376.9	376.3	375.8	375.2	374.7	374.1	373.5	372.3

Somit kann der Wert $\mu_\infty = 378 \cdot 2$ zum mindesten als nicht mit den Versuchen im Widerspruch stehend bezeichnet werden.

3. Anwendung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes und der Formel von van't Hoff.

Rechnet man mit den M und mit $\mu_\infty = 378 \cdot 2$ und bezeichnet man mit k_1 die Konstante des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes, mit k_2 den Ausdruck $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^3 V}$, so erhält man:

V	1600	1111	816.8	625.0	277.7	156.3	100	44.44	25
k_1	0.30	0.26	0.24	0.25	0.27	0.28	0.33	0.45	0.56
k_2	140	73	46	41	20	13	11	9.4	8.4
k_3	6.9	7.6	7.8	8.4	8.2	7.1	7.0	6.9	6.7

Das Verdünnungsgesetz stimmt annähernd bis $V = 156 \cdot 3$, ist aber bei höheren Konzentrationen zweifellos unbrauchbar.

Die van't Hoff'sche Formel ist mit $\mu_\infty = 378 \cdot 2$ auf β -Naphthalinsulfosäure nicht anwendbar. Bekanntlich stimmt sie aber besser, wenn man das μ_∞ höher wählt.¹ Mit $\mu_\infty = 381$ erhält man die unter k_3 angeführten Konstanten. Die k_3 sind in roher Annäherung gleich, zeigen aber einen regelmäßigen Gang, und zwar gerade den entgegengesetzten wie die k_2 . Daher würde wahrscheinlich ein etwas unter 381 liegender Wert von μ_∞ bessere Übereinstimmung geben. Mit Rücksicht auf den rein empirischen Charakter der van't Hoff'schen Formel ist es jedoch ohne besonderes Interesse, zu prüfen, wie weit sich die Wiedergabe der Versuche durch diese Formel verbessern ließe. Immerhin ist die Übereinstimmung auch mit $\mu_\infty = 381$ und $k_3 = 7 \cdot 4$ ziemlich gut ($V = 1600$, $\mu_{\text{ber.}} 377 \cdot 6$, gef. $377 \cdot 4$; $V = 625 \cdot 0$, $\mu_{\text{ber.}} 375 \cdot 5$, gef. $375 \cdot 8$; $V = 25$, $\mu_{\text{ber.}} 355 \cdot 7$, gef. $354 \cdot 5$).

4. Gültigkeitsgrenze des Verdünnungsgesetzes.

Solange der Wert von μ_∞ unsicher ist, kann das Verdünnungsgesetz nur dann als sicher ungültig bezeichnet werden, wenn es nicht gelingt, aus den Leitfähigkeitsmessungen selbst Werte von μ_∞ und k zu berechnen, welche zur Darstellung der Versuche ausreichen. Daher wurden μ_∞ und k aus den μ nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet, und zwar derart, daß das Fehlerquadrat von μ ein Minimum wird.

Aus den ausgeglichenen μ -Werten für $\log V = 3 \cdot 2, 3 \cdot 0, 2 \cdot 8, 2 \cdot 6, 2 \cdot 4$, welche den M der Tabelle zugrunde liegen, berechnet sich $\mu_\infty = 378 \cdot 173$, $k = 0 \cdot 267044$. Nimmt man noch den Wert für $\log V = 2 \cdot 2$ hinzu, so folgt $\mu_\infty = 378 \cdot 023$, $k = 0 \cdot 28548$. Wird außerdem der Wert für $\log V = 2 \cdot 0$ mitberücksichtigt, so erhält man $\mu_\infty = 377 \cdot 761$, $k = 0 \cdot 323406$. Die mit diesen Werten rückgerechneten μ sind der Reihe nach als μ_1, μ_2, μ_3 angegeben, die Differenzen $\mu_{\text{gef.}} - \mu_{\text{ber.}}$ als $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$.

¹ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 341 (1902).

V	1585	1000	631·0	398·1	316·2	251·2	158·5	125·9	100	79·43	63·10	50·12	39·81
$\log V$	3·2	3·0	2·8	2·6	2·5	2·4	2·2	2·1	2·0	1·9	1·8	1·7	1·6
M	377·4	376·7	375·9	374·7	373·8	372·7	370·2	368·8	367·3	365·7	364·0	362·1	360·0
μ_1	377·28	376·75	375·96	374·69	373·78	372·69	369·64	367·55	364·98	361·84	358·07	—	—
Δ_1	+0·12	-0·05	+0·01	+0·02	+0·02	+0·01	+0·56	+1·25	+2·32	+3·86	+5·93	—	—
μ_2	377·22	376·70	375·95	374·76	373·92	372·90	370·03	368·04	365·64	362·68	359·08	354·76	349·59
Δ_2	+0·18	0	-0·05	-0·06	-0·12	-0·20	+0·17	+0·76	+1·66	+3·02	+4·92	+7·34	+10·41
μ_3	376·93	376·53	375·82	374·81	374·06	373·15	370·60	368·83	366·67	364·02	360·78	356·87	352·18
Δ_3	+0·47	+0·17	+0·08	-0·11	-0·26	-0·45	-0·40	-0·03	+0·63	+1·68	+3·22	+5·23	+7·82

Für verdünnte Lösungen fällt diese Prüfung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes überaus günstig aus. Die Reihe der μ_1 stellt die Versuche bis $\log V = 2·4$ mit einer Genauigkeit dar, wie sie gar nicht größer gewünscht werden kann. Die Reihe der μ_2 stellt die Versuche etwas weniger genau, aber doch noch völlig befriedigend bis $\log V = 2·2$ dar. Die Reihe der μ_3 bildet sogar bis $\log V = 2·0$ eine leidliche Darstellung der Versuche; aber sie zeigt immerhin schon Abweichungen, die zwar die Versuchsfehler kaum übersteigen, aber einen recht ausgesprochenen Gang aufweisen.

Von den beiden ersten Berechnungen ist hervorzuheben, daß sie für μ_∞ einen Wert liefern, der ausgerechnet mit jenem übereinstimmt, welcher sich aus der Leitfähigkeit der Salze unter Benutzung der bei organischen Säuren und Salzen bewährten Konstantenwerte ergibt.

Besonders bemerkenswert ist ferner, daß diese beiden Berechnungen die Versuche in der Gegend von $v^{-\frac{1}{2}} = 0·05$ sehr gut darstellen. An dieser Stelle zeigen, wie schon erwähnt, die Differenzquotienten der $\mu_{\text{gef.}}$ nach $v^{-\frac{1}{2}}$ eine sprunghafte Änderung. Wenn dieser Sprung auch zum Teil sicher von Versuchsfehlern herrührt, so bleibt doch auch nach Herstellung eines regelmäßigen Ganges der Differenzquotienten an dieser Stelle eine starke Änderung dieser Quotienten übrig, wie aus der Reihe der M hervorgeht. Dieses

Verhalten wird weder von der nach Potenzen von $v^{-\frac{1}{2}}$ gebildeten Reihe noch von der letzten Kohlrausch-Maltby'schen Interpolationsformel dargestellt, welche gerade in dieser Gegend minder gut stimmen, wohl aber durch das Verdünnungsgesetz. Die folgende Zusammenstellung zeigt dies. Sie enthält die Werte $\frac{-\Delta\mu}{\Delta v^{-\frac{1}{2}}}$, und zwar unter I nach den $\mu_{\text{gef.}}$, unter II nach den M , unter III nach der nach Potenzen von $v^{-\frac{1}{2}}$ geordneten Formel, unter IV nach der letzten Kohlrausch-Maltby'schen Formel, unter V nach den auf Grund des Verdünnungsgesetzes berechneten μ_2 .

$v^{-\frac{1}{2}}$	I	II	III	IV	$\log V$	$v^{-\frac{1}{2}}$	V
0·025	100	100	140	120	3·0	0·03162	—
0·030	120	120	140	120	—	—	92
0·035	100	100	140	120	—	—	—
0·040	100	100	140	120	2·8	0·03981	—
0·045	80	120	140	140	—	—	—
0·050	180	140	120	120	2·6	0·05012	115
0·055	160	160	140	140	2·5	0·05623	137
0·06	160	160	140	140	2·4	0·06310	149
0·07	160	160	140	140	2·2	0·07943	176

Diese Überlegenheit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes gegenüber den rein empirischen Formeln macht es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die theoretischen Vorstellungen, auf denen das Verdünnungsgesetz beruht, für verdünnte Lösungen von β -Naphthalinsulfosäure keiner wesentlichen Änderung bedürfen.

Nicht ebenso genau läßt sich die Frage beantworten, bis zu welcher Konzentration das Verdünnungsgesetz gilt. Eine fast völlige Übereinstimmung herrscht sicher bis $\log V = 2·2$, wie die Reihe der μ_2 zeigt. Läßt man Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten μ von 0·33% zu, so gilt das Verdünnungsgesetz nach den μ_2 bis $\log V = 2·1$, nach den μ_3 bis $\log V = 2·0$. Bei der letzteren Berechnung bleiben bis $\log V = 1·8$ die Abweichungen unter 1%. Den Werten des $\log V = 2·2, 2·1, 2·0, 1·8$ entsprechen die Verdünnungen

158·5, 125·9, 100 und 63·10 Liter und die Gesamtionenkonzentrationen ($2\alpha:V$) 0·012, 0·015, 0·019, 0·031. Man kann daher sagen: Das Verdünnungsgesetz gilt innerhalb der Versuchsfehler bis zur Ionenkonzentration 0·015, annähernd noch bis 0·019 und mit Abweichungen von 1% bis 0·03. Letztere Ionenkonzentration ist diejenige, bei welcher das Verdünnungsgesetz auch bei mittelstarken organischen Säuren zu versagen beginnt, wie ich in einer ungefähr gleichzeitig in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinenden Abhandlung zeige. Das Schlußergebnis ist also: Bei der β -Naphthalinsulfosäure ist das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ungefähr bis zu jener Ionenkonzentration gültig, die auch bei mittelstarken organischen Säuren seine Gültigkeit begrenzt.

II. Leitfähigkeit der p -Toluolsulfosäure.

1. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Zunächst wurden wieder Mittelwerte der μ für runde Werte von $v^{-\frac{1}{2}}$ gebildet. Die Einzelwerte wurden wie früher aus den einzelnen Versuchsreihen durch lineare Interpolation nach $v^{-\frac{1}{2}}$ gewonnen. Aus diesen wurden unter Anwendung derselben Gewichte wie bei der β -Naphthalinsulfosäure (4 für den ersten, 3 für den zweiten, 2 für den dritten Verdünnungsbereich, 1 für die folgenden) das Mittel genommen. Den Reihen XII bis XXI wurde das halbe Gewicht beigelegt. So entstanden die $\mu_{\text{gef.}}$ der folgenden Tabelle, neben denen auch die größten und kleinsten Einzelwerte (μ_{Max} und μ_{Min}) sowie die Summe der den Einzelwerten beigelegten Gewichte (G) angegeben sind.

Auf die Rechnung einer alle Beobachtungen darstellenden Formel wurde mit Rücksicht auf die bei der β -Naphthalinsulfosäure gemachten Erfahrungen verzichtet. Eine Ausgleichung der Beobachtungsfehler wurde nur durch Herstellung eines regelmäßigen Ganges der Differenzquotienten angestrebt. Dies konnte direkt an den $\mu_{\text{ber.}}$ der Tabelle geschehen, ohne auf die Darstellung nach $\log V$ überzugehen, da die Differenzquotienten $\Delta\mu:\Delta v^{-\frac{1}{2}}$ nirgends eine sprunghafte Änderung zeigten; immerhin zeigten sie ebenso wie bei der β -Naphthalinsulfosäure bei ungefähr $v^{-\frac{1}{2}} = 0\cdot05$ eine deutliche Änderung.

Diese ausgeglichenen Werte des molekularen Leitvermögens sind unter M aufgeführt, daneben $\mu_{\text{gef.}} - M = \Delta_1$ und die größte Abweichung eines Einzelwertes von M (Δ_2).

v	$v^{-\frac{1}{2}}$	$\mu_{\text{gef.}}$	μ_{Max}	μ_{Min}	G	M	Δ_1	Δ_2
1600	0·025	379·0	380·1	377·5	6	379·0	0	1·5
1111	0·030	378·2	381·4	376·2	14	378·2	0	3·2
816·8	0·035	377·5	380·1	375·4	19	377·5	0	2·6
625·0	0·040	376·8	379·3	374·9	21 $\frac{1}{2}$	376·8	0	2·5
493·8	0·045	376·1	378·0	374·4	28 $\frac{1}{2}$	376·1	0	1·9
400·0	0·050	375·3	376·8	373·5	33	375·3	0	1·8
330·6	0·055	374·4	375·8	372·2	33	374·4	0	2·2
277·7	0·060	373·6	375·1	371·3	36	373·6	0	1·5
204·1	0·07	372·3	373·8	369·8	26 $\frac{1}{2}$	372·2	+0·1	2·4
156·3	0·08	370·8	372·8	368·3	31 $\frac{1}{2}$	370·8	0	2·5
123·4	0·09	369·8	370·9	367·9	32	369·6	+0·2	1·7
100	0·10	368·4	369·5	366·0	24	368·4	0	2·4
82·64	0·11	367·3	369·7	365·2	26 $\frac{1}{2}$	367·2	+0·1	2·5
69·44	0·12	365·9	367·4	364·4	17 $\frac{1}{2}$	365·8	+0·1	1·6
59·17	0·13	364·1	365·1	363·6	14 $\frac{1}{2}$	364·2	-0·1	0·9
51·02	0·14	362·6	362·9	362·3	14 $\frac{1}{2}$	362·6	0	0·3
44·44	0·15	360·9	361·5	359·8	15 $\frac{1}{2}$	361·0	-0·1	1·2
32·66	0·175	357·6	357·9	357·1	12	357·5	+0·1	0·4
25·00	0·200	354·7	355·0	354·6	8	354·6	+0·1	0·4
19·75	0·225	352·6	352·6	352·6	2	352·6	0	0

Ein Vergleich der M mit den Anfangswerten der 21 Versuchsreihen ergibt 15 Abweichungen von 0 bis 0·9 (bis rund 0·25%), drei Abweichungen von 1·3 bis 1·5 (rund 0·4%) und drei Abweichungen über 2·0 (größte 2·5 oder 0·7%). Der kleinste Anfangswert entspricht $v^{-\frac{1}{2}} = 0·057$. Diese Prüfung der M erstreckt sich daher nicht auf die verdünntesten Lösungen.

2. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Aus der Leitfähigkeit der Salze unter Anwendung der üblichen Konstanten¹ ergibt sich $\mu_{\infty} = 380·6$. Dagegen führt die lineare Extrapolation nach $v^{-\frac{1}{2}}$ auf ungefähr 382·4. Die μ -Kurven, die man mit $\log V$ als Abszisse erhält, sind mit kleineren Werten von μ_{∞} verträglich.

Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz und die Formel von van't Hoff wurden durch Ausrechnung der Konstanten (k_1 , beziehungsweise k_2) aus den M mit $\mu_{\infty} = 380·6$ geprüft. Die

¹ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen.

van't Hoff'sche Konstante wurde auch mit $\mu_\infty = 382.4$ ausgerechnet (k_3). Man erhielt:

V	k_1	k_2	k_3
1600	0.15	35	7.7
1111	0.14	22	7.2
816.8	0.15	18	7.2
625.0	0.16	16	7.1
400.0	0.17	12	6.9
277.7	0.19	10	6.3
156.3	0.24	8.9	6.3
100	0.29	8.8	6.7
44.44	0.39	7.2	6.0
25.00	0.51	6.9	6.0

Auch hier zeigt sich mit $\mu_\infty = 380.6$ die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes in verdünnten Lösungen, die Ungültigkeit in konzentrierten. Die van't Hoff'sche Formel versagt mit $\mu_\infty = 380.6$, wird aber mit $\mu_\infty = 382.4$ annähernd gültig.

Behufs genauerer Prüfung der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes wurde wieder μ_∞ und k nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Aus Gründen der rechnerischen Bequemlichkeit wurde von μ -Werten ausgegangen, die runden Werten von $\log V$ entsprechen und durch lineare Interpolation nach $v^{-\frac{1}{2}}$ aus den M der Tabelle gewonnen wurden.

Unter Benutzung der Werte für $\log V = 3.2, 3.0, 2.8, 2.6, 2.4, 2.2, 2.0$ erhält man $\mu_\infty = 378.799$, $k = 0.315445$. Mit diesen Werten sind die μ_1 berechnet. Außerdem sind die Differenzen $\Delta_1 = M - \mu_1$ angegeben.

Unter Benutzung der Werte für $\log V = 3.2, 3.0, 2.8, 2.6, 2.4, 2.2$ erhält man $\mu_\infty = 379.372$, $k = 0.255665$. Hierzu gehören die μ_2 und Δ_2 der Tabelle.

Berücksichtigt man nur $\log V = 3.2, 3.0, 2.8, 2.6, 2.4$, so folgt $\mu_\infty = 379.828$, $k = 0.214149$, denen die μ_3 und Δ_3 der Tabelle entsprechen.

Da die so erhaltenen μ_∞ von dem aus den Salzen folgenden Wert 380.6 ziemlich stark abweichen und da ferner die Versuchsergebnisse an der p -Toluolsulfosäure insbesondere bei den hohen Verdünnungen recht ungenau sind,

wurde endlich noch eine Rechnung durchgeführt, bei der der Wert $\mu_{\infty} = 380.6$, ferner die Werte für $\log V = 2.8, 2.6$ und 2.4 benutzt wurden. So ergab sich $\mu_{\infty} = 380.258$, $k = 0.196954$, denen μ_4 und Δ_4 entsprechen.

$\log V \dots$	∞	3.2	3.0	2.8	2.6	2.4	2.2	2.0	1.8	1.7
$M \dots$	380.6	379.0	378.0	376.8	375.8	373.2	370.9	368.4	364.9	362.4
$\mu_1 \dots$	378.80	378.04	377.61	376.92	375.84	374.13	371.52	367.49	361.46	357.46
$\Delta_1 \dots$	+1.80	+0.96	+0.39	-0.12	-0.54	-0.93	-0.62	+0.91	+3.44	+4.94
$\mu_2 \dots$	379.37	378.45	377.89	377.07	375.71	373.65	370.44	365.59	358.39	—
$\Delta_2 \dots$	+1.23	+0.55	+0.11	-0.27	-0.41	-0.45	+0.46	+2.81	+6.51	—
$\mu_3 \dots$	379.83	378.70	378.06	377.06	375.47	373.01	369.24	363.57	355.23	—
$\Delta_3 \dots$	+0.77	+0.30	-0.06	-0.26	-0.17	+0.19	+1.66	+4.83	+9.67	—
$\mu_4 \dots$	380.26	379.05	378.35	377.25	375.53	372.87	368.78	362.69	353.78	—
$\Delta_4 \dots$	+0.34	-0.05	-0.35	-0.45	-0.23	+0.33	+2.12	+5.71	+11.12	—

Es kann kein Zweifel sein, daß bis $\log V = 2.4$ ($V = 251.2, 2\alpha/V = 0.008$) das Verdünnungsgesetz so genau den Versuchen entspricht, als es nach den Umständen erwartet werden kann.

Die Übereinstimmung der aus der Leitfähigkeit der Säure berechneten μ_{∞} mit dem aus den Salzen berechneten ist weniger gut als bei der β -Naphthalinsulfosäure. Aber die Reihe der μ_4 zeigt immerhin, daß ein μ_{∞} , welches von dem aus den Salzen berechneten nur innerhalb der Versuchsfehler abweicht, ausreicht, um mit dem Verdünnungsgesetz einen guten Anschluß an die Versuche bis $\log V = 2.4$ zu erhalten. Es ist übrigens wohl möglich, daß die M verdünnter Lösungen mit systematischen Fehlern behaftet sind, welche die Verschiedenheit des μ_{∞} aus der Leitfähigkeit der Säure von dem aus den Salzen bewirken.

Auch bei der p -Toluolsulfosäure spricht zugunsten des Verdünnungsgesetzes, daß der Gang der (hier allerdings besonders ungenauen) Differenzquotienten $-\Delta\mu: \Delta v^{-\frac{1}{2}}$ ungefähr dem nach dem Verdünnungsgesetz

zu erwartenden entspricht. Im folgenden sind die aus den M abgeleiteten Differenzquotienten für β -Naphtalinsulfosäure und p -Toluolsulfosäure (Δ_1 und Δ_2) sowie die der letzteren Säure aufgeführt, welche sich aus den nach dem Verdünnungsgesetz berechneten μ_3 ergeben:

$v^{-\frac{1}{2}}$	Δ_1	Δ_2	$\log V$	$v^{-\frac{1}{2}}$	Δ_3
0·30	120	140	3·0	0·03162	—
0·35	100	140	—	—	122
0·40	100	140	2·8	0·03981	—
0·45	120	160	—	—	154
0·50	140	180	2·6	0·05012	—
0·55	160	160	—	—	189
0·60			2·4	0·06310	—

Über die Grenze der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes ist folgendes zu sagen. Hält man sich an die Reihe der μ_2 , so sind die berechneten μ um weniger als $\frac{1}{3}\%$ unrichtig bis $\log V = 2\cdot2$ ($V = 158\cdot5$, $2\alpha/v = 0\cdot012$), um weniger als 1% bis $\log V = 2\cdot0$ ($V = 100$, $2\alpha/v = 0\cdot019$). Die Berechnung μ_1 gibt (abgesehen von der Endleitfähigkeit) Fehler unter $\frac{1}{3}\%$ bis $\log V = 2\cdot0$ und Fehler unter 1% bis $\log V = 1\cdot8$ ($V = 63\cdot1$, $2\alpha/v = 0\cdot031$).

Selbstverständlich soll weder hier noch bei der β -Naphtalinsulfosäure behauptet werden, daß jene Berechnungen, welche das weiteste Gebiet, dafür aber die verdünntesten Lösungen am ungenauesten darstellen, die sachgemähesten seien. Es wird vielmehr jene Berechnung, welche die verdünntesten Lösungen am besten darstellt, als die den Versuchen am besten entsprechende zu betrachten sein. Für den Vergleich des Gültigkeitsbereiches des Verdünnungsgesetzes mit dem bei anderen organischen Säuren kommen aber die ungenaueren Formeln in Betracht, weil die Gültigkeitsgrenze bei letzteren bisher nicht entsprechend der Anforderung einer höheren Genauigkeit ermittelt ist. Somit ist ein Unterschied in dem Verhalten der p -Toluolsulfosäure und anderer organischer Säuren gegenüber dem Verdünnungsgesetz bisher nicht nachgewiesen.

Die Berechnungen der *p*-Toluolsulfosäure nach dem Verdünnungsgesetz stimmen entschieden schlechter als die analogen bei der β -Naphthalinsulfosäure. Dies kann vielleicht lediglich auf der größeren Genauigkeit der Messungen an letzterer Säure beruhen.

Vergleicht man die Dissoziationskonstanten der β -Naphthalinsulfosäure und der *p*-Toluolsulfosäure, so geben die Berechnungen, welche die Leitfähigkeit der verdünntesten Lösungen gut darstellen, für die erstgenannte Säure eine um 25% höhere Konstante (0·267 gegen 0·214). Ein ähnliches Verhältnis scheint bei den leider recht ungenau bekannten Konstanten der entsprechenden Carbonsäuren zu bestehen. Die *p*-Toluylsäure hat nach Ostwald¹ $100k = 0\cdot00515$, nach Schaller² $100k = 0\cdot00442$. An der β -Naphthoesäure fand Bethmann³ $100k = 0\cdot00678$, Bader,⁴ der den Bethmann'schen Wert als zu hoch bezeichnet, $0\cdot00523$. Wählt man die Zahlen von Schaller und Bader, so hat die β -Naphthoesäure eine um 18% höhere Konstante als die *p*-Toluylsäure. Es scheint also, daß der Einfluß der Konstitution auf die Stärke der Säuren bei Carbon- und Sulfonsäuren ähnlich ist. Indes ist dieser Schluß noch recht unsicher. Denn nach der im folgenden gegebenen Berechnung scheint die Benzolsulfosäure eine kleinere Konstante zu haben als die *p*-Toluolsulfosäure, während für die entsprechenden Carbonsäuren das Umgekehrte gilt.

III. Andere Sulfonsäuren und Pikrinsäure.

Die vorstehenden Darlegungen führen zu der Anschauung, daß die hier untersuchten Sulfosäuren das Verdünnungsgesetz bis ungefähr $2\alpha/V = 0\cdot01$ recht genau, bis $2\alpha/V = 0\cdot03$ annähernd (mit Abweichungen von höchstens etwa 1% im μ , bei passender Wahl des μ_∞) befolgen, bei höheren Konzentrationen aber größere Abweichungen zeigen. Es ist noch die Frage aufzuwerfen, ob dieses Ergebnis auf die anderen Sulfosäuren übertragen werden kann.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 270 (1889).

² Ebendort, 25, 522 (1898).

³ Ebendort, 5, 399 (1890).

⁴ Ebendort, 6, 311 (1890).

Für die Ostwald'schen Messungen an der Benzolsulfosäure¹ habe ich bereits eine Berechnung mitgeteilt.² Es wurde für $\mu_\infty = 360$ (S. E.) auf annähernde Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes geschlossen, und zwar auf Grund der erhaltenen k -Werte. Um dies genauer zu prüfen, wurde μ_∞ und k nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen von $V=64$ aufwärts berechnet. Es ergab sich $\mu_\infty = 359\cdot935$ (S. E.), $k = 0\cdot202326$. Hiermit berechnen sich die unter μ_1 angeführten Zahlen. Daß den verdünnten Lösungen ein höheres μ_∞ besser entspricht, geht bereits aus der früher gegebenen Berechnung der k für $\mu_\infty = 362$ hervor; denn die Abweichung der Konstante bei $V = 1024$ ist wegen des Einflusses der Versuchsfehler belanglos. Gegen ein so hohes μ_∞ spricht, daß sich aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes $358\cdot4$ ergibt. Immerhin habe ich auch mit $\mu_\infty = 362$, $k = 0\cdot15$ gerechnet, wodurch die unter μ_2 angeführten Leitfähigkeiten erhalten werden.

V	32	64	128	256	512	1024
$\mu_{\text{gef.}}$. . .	326·0	336·9	344·8	353·3	357·2	358·6
μ_1	316·9	335·8	347·0	353·2	356·5	358·2
Δ_1	+9·1	+1·1	-2·2	+0·1	+0·7	+0·4
μ_2	307·6	330·5	344·9	353·0	357·4	359·7
Δ_2	+18·4	+6·4	-0·1	+0·3	-0·2	-1·1

Hält man sich an die μ_1 , so stimmt das Verdünnungsgesetz bis $V=64$ ($2\alpha/V=0\cdot029$) und ist bei $V=32$ ($2\alpha/V=0\cdot057$) ungültig. Es liegt daher kein Grund vor, anzunehmen, daß die Benzolsulfosäure sich anders verhalte als die früher hier besprochenen Sulfosäuren.

Für die *m*-Sulfobenzoesäure und ihre *b*-Methylestersäure habe ich³ Rückrechnungen der μ mitgeteilt, nach denen das Verdünnungsgesetz bei großen Konzentrationen ($V = 11$ bis 91 , beziehungsweise 43 bis 1397) annähernd stimmt. Dies steht im Widerspruch mit der Annahme, daß die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bei der Ionenkonzentration $0\cdot03$ aufhört. Indes ist dieser Widerspruch vermutlich nur scheinbar.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 1, 76 (1887).

² Monatshefte für Chemie, 23, 341 (1902).

³ Ebendort, p. 340, 344.

Die *m*-Sulfobenzoesäure befindet sich bei $V = 181.6$ schon ganz zweifellos im Gebiet der zweibasischen Dissoziationen und auch von $V = 45$ bis 91 steigt die Konstante schon stark an. Es liegt also hier ein Fall vor, wo die μ sowohl durch die Anomalie der starken Elektrolyte als auch durch die zweistufige Dissoziation beeinflusst werden.¹ Erstere Erscheinung bewirkt ein Steigen, letztere ein Sinken der Konstante mit steigender Dissoziation. Hierdurch kann die Anomalie der starken Elektrolyte auch bei den höheren Konzentrationen stark abgeschwächt sein. Daß sie vorhanden ist, ergibt sich daraus, daß die Konstanten von $V = 45$ bis $V = 11$ von 0.33 auf 0.47 ansteigen und daß die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten μ in diesem Gebiet ziemlich mangelhaft ist (Fehler der μ -5.0 oder 1.4% , -1.3 , $+2.6$).

Auch die für die *m*-Sulfobenzoc-*b*-methylestersäure gegebene Berechnung entspricht den Versuchen nur mangelhaft, da sie gerade bei ziemlich hohen Verdünnungen beträchtliche Abweichungen (bis 1.76%) gibt. Berechnet man aus den Werten für $V = 173.4$ bis 1397 μ_∞ und k nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man $\mu_\infty = 372.565$, $k = 0.18215$. Hiermit ergibt sich:

V	43.21	86.54	173.4	347.5	696.7	1397
$\mu_{\text{gef.}}$	341.8	356.6	362.9	364.0	369.1	373.2
$\mu_{\text{ber.}}$	334.4	351.5	361.5	366.9	369.7	371.1
Δ	+7.4	+5.1	+1.4	-2.9	-0.6	+2.1

Abweichungen der berechneten μ , welche 1% übersteigen, sind von $2\alpha/V = 0.022$ ab vorhanden, also nicht stark abweichend von dem Befund bei den übrigen Sulfosäuren. Besonderes Gewicht kann auf diese Messung nicht gelegt werden, da schon der unregelmäßige Verlauf der $\mu_{\text{gef.}}$ das Vorhandensein erheblicher Versuchsfehler anzeigt.

Es liegt also zunächst kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß sich die Sulfosäuren gegen das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ziemlich gleichartig und ebenso wie die anderen organischen Säuren verhalten.

¹ Vergl. meine ungefähr gleichzeitig in der Zeitschr. für physik. Chemie erscheinende Mitteilung über Gültigkeitsgrenzen des Verdünnungsgesetzes.

Anhangsweise sei erwähnt, daß auch die Pikrinsäure sich den anderen organischen Säuren anzuschließen scheint. Rothmund und Drucker¹ sowie Gorke,² welche letzterer ein nach Kohlrausch extrapoliertes μ_∞ benutzte, schlossen auf Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes.

Eine Beurteilung des Falles ist schwierig, da die Messungsergebnisse der einzelnen Beobachter sehr stark voneinander abweichen.³ Rothmund und Drucker halten die Zahlen von Ostwald für zu hoch. Das dürfte für die Werte für $V = 512$ und 1024 zutreffen. Dagegen passen Ostwald's Werte bei höheren Konzentrationen ganz leidlich zu den Werten von Gorke, die dieser als einen unteren Grenzwert bezeichnet. Die niedrigeren Werte von Rothmund und Drucker finden ihrerseits in den Messungen von Bader eine Stütze.

Bei dieser Sachlage habe ich mich darauf beschränkt, μ_∞ und k aus Gorke's Beobachtungen für $V = 100$ und 500 zu rechnen. Es ergab sich $\mu_\infty = 377.75$, $k = 0.1969$. Die mit diesen Werten berechneten μ sind im folgenden mit den Beobachtungen zusammengestellt.

V	μ ber.	μ (Gorke)	μ (Ostwald)	Δ	μ (Rothmund und Drucker)	μ (Bader)
33·33	333·0	342·8	—	+9·8	—	—
50	345·6	350·5	—	+4·9	—	—
64	351·5	—	353·4	+1·9	350·1	—
100	360·3	360·3	—	0	—	—
128	363·9	—	364·3	+0·4	354·1	—
256	370·5	—	373·6	+3·1	362·9	365·3
500	374·0	374·0	—	0	—	—
512	374·1	—	380·0	(+5·9)	366·9	368·6
1000	375·8	377·1	—	+1·3	—	—
1024	375·9	—	384·3	(+8·4)	370·4	370·4

Nach den Messungen von Gorke und Ostwald ist also das Verdünnungsgesetz bis $V = 64$ ($2\alpha/V = 0.029$) annähernd

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 46, 846 (1903).

² Ebendort, 61, 500 (1908).

³ Vgl. die Zusammenstellung der älteren Messungen bei Rothmund und Drucker, p. 845.

erfüllt; bei $V = 50$ ($2\alpha/V = 0.037$) treten größere Abweichungen auf.

Die errechneten μ_∞ und k sind durchaus nicht unwahrscheinlich. Gorke gibt als Beweglichkeit des Pikrations bei 25° 30.7 . Mit $H^+ = 347$ erhält man als μ_∞ der Pikrinsäure 377.7 , also fast genau den aus Gorke's Messungen an der Säure folgenden Wert. Die Dissoziationskonstante aber unterscheidet sich nicht allzu sehr von der von Rothmund und Drucker¹ aus Verteilungsversuchen abgeleiteten (0.164).

C. Zusammenfassung.

Es werden Leitfähigkeitsmessungen an der β -Naphthalinsulfosäure und p -Toluolsulfosäure sowie an ihren Kalium- und Natriumsalzen in wässriger Lösung bei 25° C. mitgeteilt. Bei dem Versuch, auch die Leitfähigkeit der Silbersalze zu messen, trat Silberabscheidung an den Elektroden ein. Die aus der Leitfähigkeit der Salze abgeleitete Anionenbeweglichkeit ist größer als die aus der Atomzahl geschätzte. Als wichtigste Fehlerquelle bei den Leitfähigkeitsmessungen an den freien Säuren erwiesen sich die durch unkontrollierbare Umstände (Verunreinigungen usw.) entstehenden Fehler bei der Herstellung der Lösungen.

Zur Darstellung der Leitfähigkeitsmessungen an der β -Naphthalinsulfosäure erwies sich die Formel $\mu = A - Bv^{-\frac{1}{2}} - Cv^{-1}$ als ungefähr geeignet, für Lösungen von der Verdünnung $80 l$ aufwärts auch die Kohlrausch-Malthe'sche Formel $(\mu_\infty - \mu) : \mu^p = cv^{-\frac{1}{2}}$. Letztere erfordert aber (abweichend von den anorganischen Salzen) ein negatives p . Beide Darstellungen zeigen aber systematische Abweichungen von den Versuchswerten. Für verdünnte Lösungen bis 0.003 normal hat die Interpolationsformel $(\mu_\infty - \mu)^p \log V = C$ einen sehr guten Anschluß an die Beobachtungen gegeben.

Die Ermittlung der molekularen Leitfähigkeit der Säuren bei unendlicher Verdünnung μ_∞ durch Extrapolation aus Interpolationsformeln für die Leitfähigkeitswerte fällt je nach der gewählten Formel verschieden aus. Bei den untersuchten

¹ A. a. O., p. 841.

Säuren ist die van't Hoff'sche Formel annähernd gültig, wenn man für μ_{∞} einen hohen Wert wählt.

Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gibt mit einem μ_{∞} , welches dem aus der Leitfähigkeit der Salze mit den üblichen Konstanten abgeleiteten nahezu gleich ist, ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Beobachtungen an verdünnten Lösungen bis 0·006 normal und schließt sich ihnen besser an als die zur Darstellung des gesamten Meßbereiches verwendeten empirischen Interpolationsformeln. Bei passend (etwas kleiner) gewählten μ_{∞} stimmt es auch noch ungefähr bis zu 0·016 normalen Lösungen, entsprechend einer Gesamtionenkonzentration von 0·03 Mol: Liter. Die untersuchten Sulfosäuren verhalten sich also diesbezüglich wie andere organische Säuren.

Hiermit stehen ältere Beobachtungen an anderen Sulfosäuren in Übereinstimmung (Benzolsulfosäure) oder wenigstens nicht im Widerspruch (*m*-Sulfobenzoseäure und ihre *b*-Methylestersäure). Auch die Beobachtungen an der Pikrinsäure sind mit der Annahme verträglich, daß diese Säure sich ebenso verhält.

Die Zahlenwerte der Konstanten des Verdünnungsgesetzes bei der β -Naphtalin- und *p*-Toluolsulfosäure stehen mit der Annahme im Einklang, daß der Einfluß der Konstitution auf die Größe der Konstanten bei Carbon- und Sulfonsäuren ähnlich ist.

Herrn Dr. Reinhold List sagen wir für Überlassung von reinem *p*-toluolsulfosaurem Barium besten Dank.
