

Laboratoriums- und



Meßtechnik in der Chemie

Anläßlich der vom Schweizerischen Chemiker-Verband vom 10. bis 15. November 1959 in der Schweizer Mustermesse in Basel veranstalteten ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums-, Meßtechnik und Automatik in der Chemie) wurde eine zweitägige Fachtagung des Verbandes über Laboratoriums- und Meßtechnik in der Chemie durchgeführt*. Die gehaltenen Vorträge werden in vier Sonderheften der *Chimia* (April, Mai, Juni und Juli 1960) unter den Themen Elektrische Methoden, Optische Methoden, Trennverfahren und Isotopenmethoden veröffentlicht.

I. ELEKTRISCHE METHODEN

Wechselstrommethoden in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Hochfrequenztitration

Von K. CRUSE

Physikalisch-Chemisches Institut der Bergakademie, Clausthal-Zellerfeld

Das Zeitalter der Technik, vor allem die Neuzeit mit ihrer zu stets neuer Bewunderung zwingenden industriellen Entwicklung, sowie die Verwirklichung der Automatisierung chemischer Produktionsprozesse als Glanzpunkt neuesten Fortschritts verdankt größte Impulse der Entwicklung der Wechselstromtechnik. Es waren Impulse, die sich unverkennbar auch der chemischen Forschung mitgeteilt und, wie man wohl sagen kann, zu einer Renaissance der Elektrochemie geführt haben. Die Zahl der Fachgebietsteile, die hieraus Nutzen zogen, ist Legion und möge nur durch den Hinweis auf neueste Fortschritte auf dem Gebiet der analytischen Forschung beleuchtet werden, indem beispielsweise die Potentiometrie und die pH-Messung angeführt werden, auch die Polarographie mit ihrer Erweiterung durch oszillographische Instrumentierung, oder die Analyse von Elektrodenprozessen und deren Kinetik, oder auch die Analyse durch grundsätzlich neue elektrochemische Analyseverfahren, wie beispielsweise durch Coulometrie, Deadstop-Verfahren oder Chronopotentiometrie.

Parallel hierzu vollzog sich eine Entwicklung, die sich der Anwendung weiterer neuer Wechselstrommethoden auf chemisch-analytische Probleme und auf die chemische Forschung bedient, neuer Methoden, deren allgemeine Kennzeichnung durch diese Namengebung nur unvollkommen ist und die einer zusammenfassenden Erörterung bedürfen. Es möge dabei verziehen werden, wenn hierzu das eigene Arbeitsgebiet des Autors bevorzugte Behandlung erfährt und wenn die mit dieser Entwicklung verbundenen und in jüngster Zeit erzielten

Fortschritte vornehmlich an der als Hochfrequenztitration gekennzeichneten Methode erläutert werden.

Eine Untersuchungsmethode mit Wechselstrom ist uns bereits aus der Zeit der klassischen Elektrochemie überliefert. Es handelt sich hier um die sogenannte Konduktometrie in ihrer klassischen Durchführung in der Wheatstoneschen Brückenschaltung, bei der zwecks Vermeidung einer Polarisation der Elektroden, die in das Meßgut eintauchen, bekanntlich eine Frequenz von einigen Kilohertz gebräuchlich ist. Die Nachteile dieser Methode sind ebenfalls bekannt: Es ist insbesondere der chemische Angriff aggressiver Proben auf die Elektroden, die Schwierigkeit der Herstellung eines zuverlässigen galvanischen Kontaktes bei Untersuchung fester Proben, sehr oft die Schwierigkeit der Sicherstellung einer definierten und konstanten Oberfläche der Elektroden bei Untersuchung heterogener Systeme, wenn Ablagerungen die Elektroden bedecken, und schließlich die oft nicht vermeidbare Einflußnahme von Adsorptionseffekten an den Elektrodenoberflächen, von ihrer katalytischen Wirksamkeit ganz zu schweigen. Der Chemiker ist sich darüber hinaus des Nachteiles bewußt, der insbesondere der Untersuchung schlecht leitender Lösungen anhaftet: Hier macht sich bemerkbar, daß hohe Ohmsche Widerstände nur ungenau meßbar sind, wenn in der Brückenschaltung nicht gleichzeitig ein Kapazitätsabgleich vorgesehen ist, der die Messung, der erforderlichen iterativen Abstimmung von Widerstand und Kapazität wegen, nicht unerheblich umständlicher macht.

Es ist erstaunlich, wie lange der Chemiker gezögert hat, den letztgenannten Nachteil in seiner ganzen Tragweite zu erkennen und sich reinen Wechselstrommeßmethoden zuzuwenden, die meßtechnisch einfacher und seit lan-

* Die Arbeiten der nachfolgenden dreitägigen Fachtagung der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik erscheinen in der Zeitschrift *NT, Neue Technik*, Schweizerische Monatschrift für Automatik, Kerntechnik und industrielle Entwicklung, Zürich.

gem bekannt sind. Vermutlich ist hier die fast sprichwörtliche Abneigung des Chemikers vor tieferem Eindringen in die Gedankengänge der Wechselstromtechnik, speziell der Hochfrequenztechnik, mit entscheidend gewesen. Sicherlich aber hat auch die zur Zeit der Anfänge der Radiotechnik noch notwendige Verbesserung der Qualität und besonders der Stabilität von Frequenzgebern dazu beigetragen, von dem damals damit verbundenen Kostenaufwand ganz abgesehen.

Der überwiegende Teil der heute bekannten neuen Wechselstrommethoden besteht im Prinzip in der Messung von Wechselstromwiderständen oder deren Änderungen, also von Impedanzen, für deren Größe die folgenden Einflußgrößen bestimmend sind: Ohmscher Widerstand der Meßstrecke, d. h. die Leitfähigkeit, ferner die kapazitiven und induktiven Eigenschaften dieser Meßstrecke. Neben der geometrischen und rein konstruktiven Gestaltung der Meßstrecke mit den ihr eigentümlichen Eigenschaften als Widerstand, als Kapazität und als Induktivität sind aber auch die gleichen elektrischen Grundeigenschaften des Meßgutes für den Wert der gemessenen Impedanz maßgebend, d. h. ihre Leitfähigkeit, ihre Dielektrizitätskonstante (DK) und magnetische Suszeptibilität. Praktisch bedeutet dies, daß Wechselstrommethoden zur Bestimmung aller dieser drei Stoffeigenschaften oder ihrer Änderungen verwendbar sind und daß jede dieser Eigenschaften auch einzeln

aus Impedanzmessungen zugänglich ist, sobald nur Konstanz der zwei übrigen Größen feststeht. Ist dieses nicht der Fall, so werden stets Mischeffekte gemessen.

Der Verwirklichung einer Bestimmung von Leitfähigkeiten, Dielektrizitätskonstanten oder Permeabilitäten mittels Wechselstrommethoden steht eine Vielfalt von Meßvorrichtungen, d. h. der zu wählenden Meßstrecke oder «Meßzelle», zur Verfügung. Anders als bei klassisch konduktometrischen Messungen aber lassen sich Impedanzen nicht allein in der üblichen Anordnung mit Eintauchelektroden messen, das Meßgut kann vielmehr auch in die Meßzelle als ein rein kapazitives oder rein induktives Schaltelement eingefüllt werden. Die Meßzelle besteht dann beispielsweise einfach aus einem Becherglas mit außen anliegenden Kapazitätsbelägen verschiedener geometrischer Abmessung oder aus einem solchen Becher, der von einer Drahtspule umgeben ist. Verschiedene Ausführungen solcher Kapazitäts- oder Spulenzellen sind in Abb. 1 zusammengestellt, neben einigen wenigen, bei denen eine Entscheidung über ihren rein kapazitiven oder rein induktiven Charakter nicht möglich ist und die wir gewöhnlich als Kombinationszellen bezeichnen. Hervortretendes Charakteristikum derartiger Meßzellen ist somit, daß ein galvanischer Kontakt der sogenannten Elektroden – der Beläge oder der Spule – mit dem Meßgut nicht mehr erforderlich ist und daß gewissermaßen «elektrodenlos» gemessen werden kann. Ein chemischer Angriff auf Elektroden, eine Adsorption oder eine katalytische Zersetzung an ihnen oder Kontaktschwierigkeiten scheiden damit als Fehlerquellen aus.

Neben der Abhängigkeit der Impedanz von den drei elektrischen Eigenschaften des Meßgutes, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Permeabilität, und neben dem Einfluß der kapazitiven oder induktiven Eigenschaften der verwendeten Meßzelle auf die Impedanz ist noch ein dritter Umstand von methodischer Bedeutung: die Wahl des Meßverfahrens. Sie kann entschieden werden und läßt sich einfach übersehen, wenn Berücksichtigung findet, daß die Impedanz als komplexe und daher additiv aus Real- und Imaginärteil zusammengesetzte Größe aufgefaßt werden kann. Da jeder dieser Anteile nach bekannten, aber verschiedenen Meßverfahren einzeln meßbar ist, resultieren auch Abhängigkeiten der Impedanzanteile von den elektrischen Grundeigenschaften, die vom gewählten Meßverfahren abhängen und für den gewählten Verfahrenstyp charakteristisch sind.

Diese Abhängigkeiten sind in Abb. 2 veranschaulicht, in dem sie für den Real- und für den Imaginärteil der Admittanz, also des Kehrwertes der Impedanz, zusammengestellt sind. Je nach Wahl der verwendeten Meßzelle, deren Eigenschaften durch die angeführten Ersatzschaltbilder zutreffend wiedergegeben werden können, und je nach dem verwendeten Meßverfahren werden somit bei steter Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit κ einer Probe sowohl in kapazitiven wie in

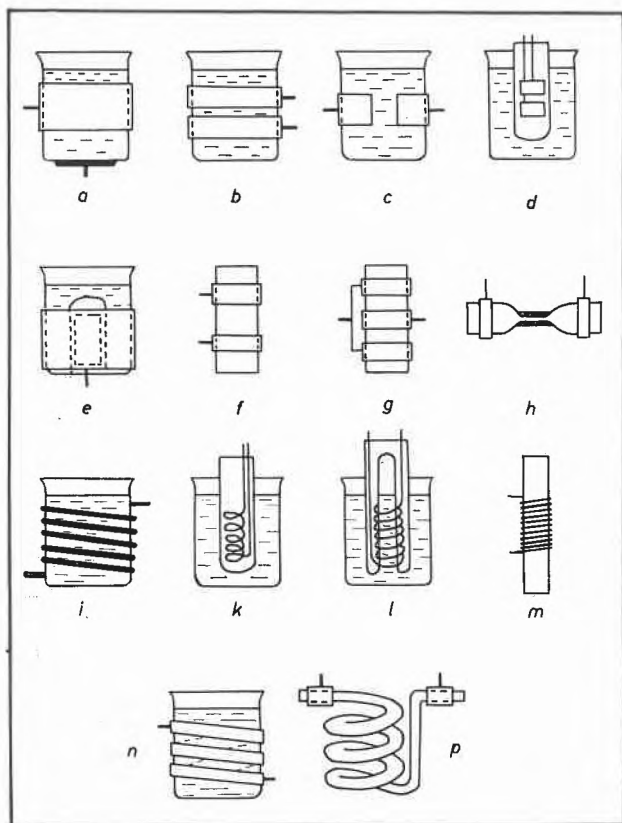


Abb. 1. Kapazitive (a-h), induktive (i-m) und Kombinationsmeßzellen (n, p) für Hochfrequenztitrationen⁹

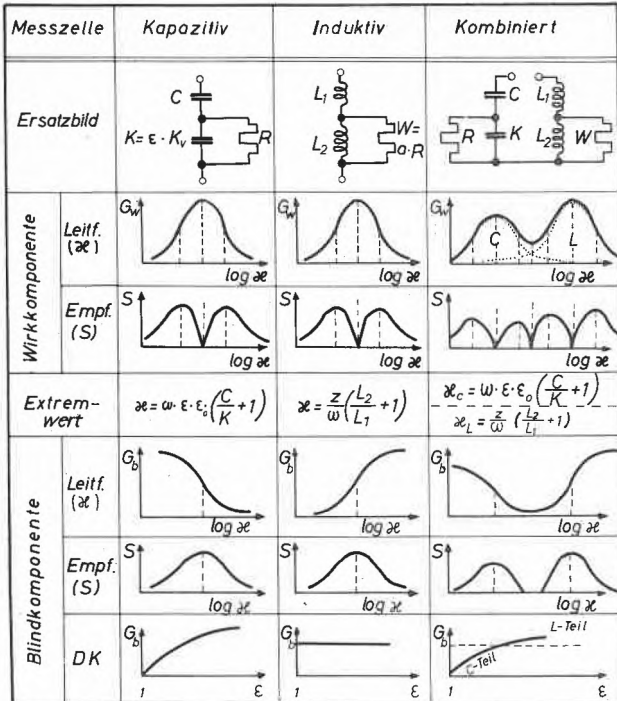


Abb.2. Ersatzschaltbilder von Meßzellen und ihre Kennkurven⁶

induktiven Meßzellen bei Bestimmung des Wirkleitwertes (*conductance*) bei logarithmischer Auftragung stets glockenförmige Kennkurven erhalten, bei Verwendung eines Blindkomponentenverfahrens, d. h. bei Messen des Blindleitwertes (*susceptance*) demgegenüber stets S-förmige Kennkurven, die in Kapazitätszellen bei wachsender Leitfähigkeit fallen und bei induktiven Zellen steigen. Eine Abhängigkeit von der DK des Meßgutes läßt sich allein über die Bestimmung des Blindleitwertes erfassen sowie lediglich bei Verwendung kapazitiver Meßzellen. Eine Abhängigkeit von der Permeabilität, die in Abb. 2 nicht mit angegeben ist, kann nur in Spulenzellen und ebenfalls nur aus dem Imaginärteil abgeleitet werden.

Werden Kombinationszellen verwendet, dann sind mehr oder weniger starke Überlagerungen dieser Kennkurven feststellbar; sie sind bei günstiger Dimensionierung der Meßzelle jedoch auch als getrennte Teile ohne wesentliche Überlagerung erkennbar.

Kennzeichnend für sämtliche Kennkurven ist die Existenz sogenannter «Optimalbereiche», in denen Leitfähigkeiten mit größerer Meßempfindlichkeit meßbar sind, wobei sich die Zahl dieser Optimalbereiche nach dem gewählten Meßverfahren richtet und bei Kombinationszellen entscheidend von deren Konstruktion abhängt. Die Lage dieser Optimalbereiche ist durch die Eigenschaften der Meßzelle, d. h. durch ihre Dimensionierung, bestimmt, da hierdurch die Kapazität *C* festgelegt ist, ferner durch die DK der Füllung der Meßzelle, die Ursache des Entstehens der Kapazität *K* ist, und schließlich auch durch die zur Messung verwendete Frequenz, mit deren Anstieg der Optimalbereich in ka-

pazitiven Zellen zu höheren Leitfähigkeiten steigt und in induktiven Meßzellen zu niederen Leitfähigkeiten sinkt.

Die maximal erreichbare Empfindlichkeit ist bei Bestimmung der Leitfähigkeit nach einem Blindkomponentenverfahren unabhängig von der Frequenz, d. h. der «Hub» der zugehörigen S-förmigen Kennkurven ist ganz allein durch die kapazitiven und induktiven Eigenschaften der Meßzelle und ihrer Füllung gegeben. Wird demgegenüber der Realteil gemessen, wird also die Messung nach einem Wirkkomponentenverfahren ausgeführt, so ist die maximal erreichbare Empfindlichkeit zusätzlich frequenzabhängig, da sie mit der Frequenz wächst. Werden daher Wirkleitwerte gemessen, so empfiehlt sich nicht allein eine sorgfältige Anpassung der Zelldimensionierung an die Eigenschaften des Meßgutes, sondern auch die Auswahl einer günstigen Frequenz.

Es ist im übrigen gleichgültig, wie die Messung im einzelnen ausgeführt wird, d. h. ob sie nach einer der zahlreichen bekannten Brückenmethoden oder in einer Transformatorbrückenschaltung erfolgt oder ob etwa Substitutions- und Vergleichsmethoden verwendet werden¹⁰. Es resultieren stets diese gleichen grundsätzlichen Abhängigkeiten der Wirk- und Blindleitwerte von der Leitfähigkeit, der DK oder der Permeabilität. Wenn trotzdem heute die Substitution und Kompensation im Schwingkreis in der Hochfrequenzmeßtechnik bevorzugte Anwendung findet, so ist hierfür vor allem die Möglichkeit der Verwendung einer Resonanzeinstellung als eines genauen und bequemen Indikators maßgebend, aber auch der Umstand, daß Substitutionen im Schwingkreis auch bei hohen Frequenzen bis zu 100 MHz auf Streukapazitäten und Streuinduktivitäten weniger empfindlich ansprechen, als dies bei Brückenmethoden der Fall ist. Hinzu kommt als wesentlicher Vorteil, daß sich Impedanzänderungen in Schwingkreisen auch bequem an deren Rückwirkung auf Röhrenströme und Röhrenspannungen in Schwingkreisen verfolgen und sogar durch Registrierung dokumentarisch festlegen lassen. Hierzu gehören insbesondere diejenigen Meßschaltungen, bei denen unter Verzicht auf erneute Resonanzeinstellungen allein der Ausschlag eines Meßzeigers nach anfänglicher Resonanzeinstellung als Indikator dient, d. h. Verfahren, die auf einer Ausschlagmethode beruhen.

Die Zahl der beschriebenen Meßschaltungen ist aus diesen Gründen verständlicherweise überaus groß und zwingt im Rahmen dieser Erörterungen zur Beschränkung auf eine kleine Gruppe der hier besonders interessierenden Geräte, die als Hochfrequenztitrimeter im Handel, in ihren Blockschaltbildern in Abb. 3 chronologisch geordnet zusammengestellt sind und denen noch ein französisches Gerät der Firma Touzart & Matignon für 3 MHz angefügt werden kann. Überwiegend für eine Verwendung kapazitiver Meßzellen ausgelegt, arbeitet die Mehrzahl dieser Geräte nach einem Wirkkomponentenverfahren, und bei nur zwei Geräten besteht die Möglichkeit einer Messung nach verschiedenen Verfahren in der gleichen Meßzelle.

Mit Rücksicht auf die Zahl der möglichen Meßverfahren und insbesondere mit Rücksicht auf die Fülle der angegebenen Meßschaltungen, auf deren Erörterung hier im einzelnen verzichtet werden kann, empfiehlt es sich, die übersichtliche Behandlung der verschiedenen, dem Prinzip der Impedanzmessung verbundenen Wechselstrommethoden nach dem Gesichtspunkt der zu bestimmenden elektrischen Grundeigenschaft zu ordnen. Handelt es sich beispielsweise um die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten, so verwenden wir DK-Meter, die in großer Zahl seit langem bekannt, sehr häufig als sogenannte Überlagerungsgeräte im Handel und mit auf bestimmte DK-Bereiche angepaßten kapazitiven Meßzellen ausgestattet sind, d. h. Geräte, bei denen der Blindleitwert als Maß für die an Eichkurven angelehnte DK-Messung dient. Die Bedeutung der DK-Metrie für Analytik und Forschung ist hinreichend bekannt und liegt vornehmlich auf dem Gebiet der Analyse binärer und ternärer nichtleitender Gemische, auf dem noch größeren Gebiet der Feuchtigkeitsbestimmung in homogenen oder heterogenen Systemen, auf dem Gebiet der Siedeanalyse oder der Untersuchung anderer kinetischer und nur mit DK-Änderungen verknüpfter Prozesse. Es genügt darüber hinaus eine Erinnerung an die Bestimmung von Dipolmomenten und an die große Bedeutung der Verlustmessung sowie deren Frequenzabhängigkeiten, um nur die wesentlichsten Anwendungsgebiete zu nennen, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Der DK-Metrie steht als zweite Methode die Hochfrequenztitration zur Seite, die zur Zeit ihrer Anfänge im Jahr 1946^{1,20} unberechtigterweise als ein rein konduktometrisches Verfahren angesehen wurde. Man ist sich heute dessen bewußt, daß die Beschränkung der

Methode allein auf die Bestimmung von Leitfähigkeiten und deren Änderungen und ebenso ihre ausschließliche Eignung als Titrationsindikator nicht stichhaltig ist. Nicht immer kann nämlich unterstellt werden, daß beispielsweise bei maßanalytischen Reaktionen verschiedenster Art mit dem Fortschreiten der Reaktion nur Leitfähigkeitsänderungen verknüpft seien, gleichgültig, ob sie in wäßriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden, in denen sogar größere Meßempfindlichkeiten erreichbar sind als in Lösungsmitteln hoher DK, sofern die notwendige Anpassung der Meßzelle auf den mit dem Lösungsmittelwechsel verbundenen Wechsel des Dielektrikums vorgenommen ist.

Natürlich sind zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen ausführbar, solange DK-Änderungen oder Suszeptibilitätsänderungen unmöglich sind. Die Hochfrequenztitration ist auch zu absoluten Leitfähigkeitsbestimmungen anwendbar, wenn ähnlich wie bei der DK-Metrie eine Reihe von Eichsubstanzen völlig gleicher DK (bzw. völlig gleicher magnetischer Eigenschaften bei Verwendung von Spulenzellen) zur Verfügung steht, an deren Impedanzmeßwerte dann die Absolutbestimmung der Leitfähigkeit angeschlossen werden kann^{1,21}.

Leichter ausführbar sind demgegenüber Relativmessungen. Handelt es sich dabei um die Beobachtung nur geringer Leitfähigkeitsänderungen, so sind bei Messungen in der Nähe der Optimalbereiche der Kennkurven sogar weitgehend lineare Abhängigkeiten zwischen Meßwert und Leitfähigkeit erreichbar. Kommen größere Leitfähigkeitsänderungen in Betracht, wie dies beispielsweise bei einer acidimetrischen Titration der Fall ist, so bestehen die konduktometrischen Titrationskurven auch bei stets vollständiger Dissoziation der gelösten Elektrolyte aus in der Regel gekrümmten Ästen, wie

Abb. 3. Charakteristik handelsüblicher Hochfrequenz-Titrimeter¹⁰

Gerätetyp u. Hersteller	Block- und Prinzip-Schaltsbild	Meßmethode
Dephimeter (Draeger-Werke Lübeck, BRD)	<pre> graph LR A[Oszillator (0,05-5MHz)] --- B[Gleichrichter] B --- C(()) </pre>	Messung der Anodenwechselspannungs-Amplitude (Wirkkomponentenverfahren)
Oszillometer V (E.H. Sargent u. Co., Chicago USA)	<pre> graph LR A[Schwingkreis] --- B[Oszillator (5 MHz)] B --- C[Verstärker] C --- D[Diskriminator] D --- E[Röhrenvoltmeter] </pre>	Kapazitätskompensation im Resonanzkreis mit Diskriminator als Resonanzindikator, Einstellung auf Gleichheit mit fester Oszillatorfrequenz (Blindkomponentenverfahren)

Fortsetzung von Abb. 3

Gerätetyp u. Hersteller	Block- und Prinzip-Schaltbild	Meßmethode
Jensen-Titrator (E.H. Sargent u. Co., Chicago USA)		Messung der Schwingkreisspannung bei Abwanderung aus Resonanzlage und bei Änderung der Bedämpfung (Ausschlagverfahren)
Hochfrequenz-Titrimeter-30 C (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Oberbayern, BRD)		Nach Resonanzeinstellung des im Voltmeter-Brückenweig befindlichen Schwingkreises 1) Messung der Kompensations-Kapazität (Blindkomponentenverfahren) 2) Ablesung der Resonanzspannungshöhe (Wirkkomponentenverfahren) 3) Verfolgen der Spannungsanzeige bei Abwanderung aus Resonanzlage (Ausschlagverfahren)
Oszillometer-DSM (van Drenthem Export Agencies, Den Haag (Holland))		Messung des Anodenruhestroms der Oszillatortröhre durch Messung seines Spannungsabfalls am Anodenwiderstand mittels Röhrenvoltmeter (Wirkkomponentenverfahren)
Radio-Frequenz-Titrimeter (Morgan Crucible Co., Ltd. London)		Nach Resonanzabstimmung 1) Ablesung der Kompensations-Kapazität (Blindkomponentenverfahren) 2) Bestimmung der Resonanzhöhe durch Messung der Gitterwechselspannungsamplitude (Wirkkomponentenverfahren)
Proximity-Meter (Fielden Electronics Ltd., Manchester England)		Umsetzung einer effektiven Kapazitätsänderung der Meßzelle in eine Spannungsänderung mit Hilfe einer Brückenschaltung. Am Anzeigeelement liegt die Modulationsfrequenz, die ihrerseits mit der Frequenz der Kapazitätsänderung amplituden-moduliert ist. (Blindkomponentenverfahren)
HF-Titriergerät nach Dr. Pungor (Metrimplex, Budapest 62, Ungarn)		Messung des Gitterstromes einer Oszillatortröhre als Maß für die Bedämpfung des Schwingkreises. (Wirkkomponentenverfahren)

(⊙ = Meßzelle)

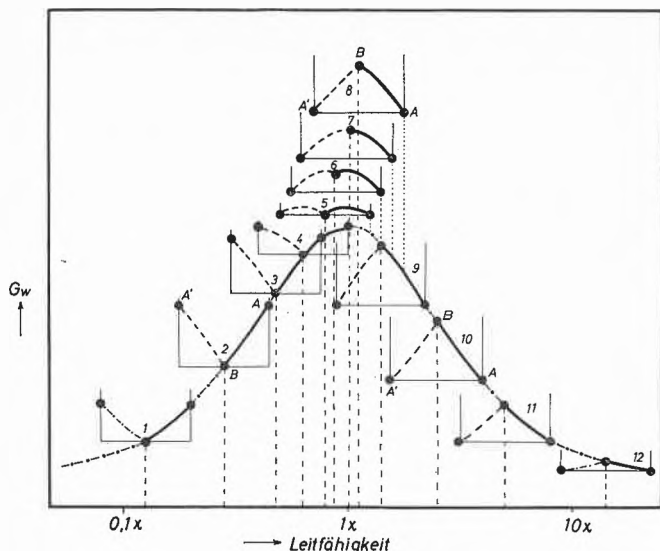


Abb. 4. Systematische Abhängigkeit der Titrationskurvenbilder von der Äquivalenzpunkt-Leitfähigkeit bei Verwendung eines Wirkleitwertes als Indikator⁶

dies in Abb. 4 für Messungen nach dem Wirkkomponentenverfahren dargestellt ist. Ausgehend von einer generellen Abnahme der Leitfähigkeit auf die Hälfte bei Titration bis zum Äquivalenzpunkt und einem dann folgenden Wiederanstieg der Leitfähigkeit auf das Doppelte ($\Delta \log \kappa = 0,3$), tritt der Äquivalenzpunkt mit um so spitzerem Schnittwinkel hervor, je mehr die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt der optimalen Leitfähigkeit entspricht, d. h. je besser die Meßanordnung dieser Leitfähigkeit angepaßt ist, eine Bedingung, die beispielsweise auch durch Verdünnen oder durch Zusatz einer geeigneten indifferenten Elektrolytmenge erfüllt werden kann. Wird ein Blindkomponentenverfahren verwendet, so resultieren analoge Titrationskurven entlang der dann S-förmigen Kennkurve und mit dann stets in gleicher Richtung liegendem Schnittwinkel. Die sorgfältige Beachtung dieser Zusammenhänge vermag den Chemiker stets vor enttäuschenden Ergebnissen zu bewahren.

Der Hochfrequenztitration gereicht im übrigen zum Vorteil, daß ihre Anwendung keineswegs auf die Untersuchung homogener Systeme beschränkt ist. Auch Fällungsreaktionen sind maßanalytisch auswertbar, es lassen sich auch andere heterogene Systeme²², auch leicht zersetzliche²³ oder stark aggressive Lösungen und auch kolloidale Systeme^{24, 25} titrieren, auch oberflächenaktive Agenzien²⁶, da stets «elektrodenlos» gemessen wird.

Es versteht sich von selbst, daß die Anwendung dieser Methode keineswegs auf die Ausführung von Titrationsen beschränkt ist, die im übrigen in überaus großer Zahl ausgeführt wurden, wie die Zusammenstellung in Abb. 5 veranschaulicht, in welcher alle jene Elemente des periodischen Systems hervorgehoben sind, zu deren Analyse Vorschriften nach dieser Methode beschrieben wurden^{9, 12}, eine Übersicht, die noch durch die kaum mehr überseh-

baren Beispiele der Analyse auch organischer Substanzen zu ergänzen wäre, an deren Stelle aber auch einfach festgestellt werden kann, daß sich funktionelle Gruppen fast beliebiger Art in grundsätzlich sogar beliebigen Lösungsmitteln bestimmen lassen, wenn nur gut angepaßt worden ist. Neben maßanalytischen Untersuchungen sind nach der gleichen Methode Leitfähigkeitsänderungen jeglicher Art meßbar, d. h. auch Bestimmungen der Temperatur- und Druckabhängigkeit von Leitfähigkeiten durchführbar, und damit ist z. B. auch die Bestimmung des zeitlichen Ablaufs von Reaktionen meßbar, die allein mit Leitfähigkeitsänderungen verbunden sind. Die Methode der Hochfrequenztitration ist somit auch zur Lösung reaktionskinetischer Probleme anwendbar²⁷⁻³¹.

Besitzt die Hochfrequenztitration damit bereits als konduktometrische Relativmethode einen beachtlichen Wert, so wird die Bedeutung und die enorme Anwendungsbreite dieser Impedanzmeßmethode erst richtig offenbar, wenn von der Bindung des zu untersuchenden Vorgangs an eine Leitfähigkeitsänderung abgesehen und davon ausgegangen wird, daß z. B. auch das gesamte Gebiet der DK-Metrie mit derartigen Geräten in elektrodenlosen Kapazitätzellen zugänglich ist und daß selbstverständlich auch sämtliche Reaktionen und Zustandsveränderungen aus Impedanzmessungen ableitbar sind, die mit Änderungen zweier oder gar aller drei elektrischen Substanzeigenschaften verknüpft sind, sofern eine Aussage über den Zusammenhang dieser Änderungen mit einer dieser Substanzeigenschaften nicht benötigt wird. Die Hochfrequenztitration ist somit auch dann als Methode verwendbar, wenn überhaupt unbekannt ist, welche dieser elektrischen Grundgrößen sich ändern und wenn lediglich die Änderung der Gesamtimpedanz als Indikator dienen kann.

An erster Stelle sind hierzu reaktionskinetische Messungen zu nennen, bei denen rein konduktometrische Methoden mit Wechselstrom wegen gleichzeitiger DK-Änderung versagen, weil Mischeffekte auftreten, wie dies beispielsweise bei Polymerisations³², Autoxydations³³ oder Zerfallsreaktionen³⁴ in der Regel der Fall ist, oder bei Diffusions^{1, 35}, Entmischungs³⁶ und Sedimentations-

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b			
1	H																He	2	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	8	
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl	Ar	8	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	18
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	18
6	Cs	Ba	Σ La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	32
7	Fr	Ra	Σ Ac																32

Σ La	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Σ Ac	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		

Abb. 5. Nach der Methode der Hochfrequenztitration durch Titration analysierte Elemente (auch in Elementgruppen) des periodischen Systems (statt «H» setze «Wasserstoff»)

vorgängen³⁷. Die sehr einfache Meßtechnik sowie die Möglichkeit der Registrierung der Meßwerte läßt sogar eine Untersuchung äußerst schnell ablaufender Reaktionen mit Halbwertszeiten von nur wenigen Sekunden⁸⁸ zu. Sehr ähnliche Verhältnisse liegen bei Kristallisatio-

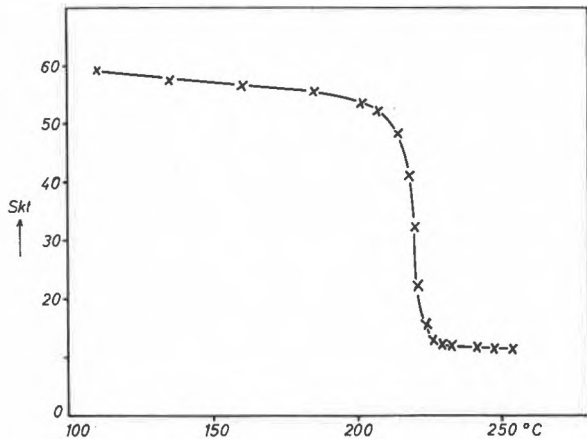


Abb. 6. In kapazitiver Meßzelle mit Hochfrequenz bestimmte Abkühlungskurve von Perlon⁴¹

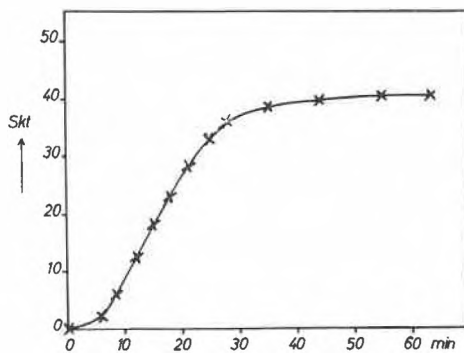


Abb. 7. In kapazitiver Meßzelle mit Hochfrequenz bei etwa 218°C gemessene Kristallisationsgeschwindigkeit einer Perlonprobe⁴¹

nen³⁹, Phasenumwandlungen, bei Auflösungs- und Schmelzreaktionen, ganz allgemein bei sämtlichen Phasenreaktionen^{21, 39, 40}, vor, da hier keinerlei explizite Aussage über den Zusammenhang zwischen Impedanzänderung und den diese erzeugenden elektrischen

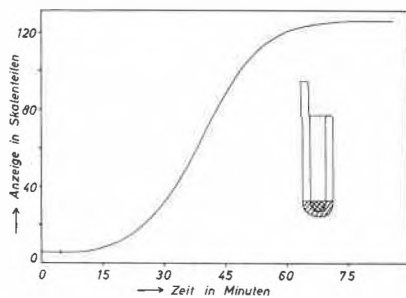


Abb. 8. Registogramm einer mit Hochfrequenz bei 40°C in kapazitiver Meßzelle (im Bild) gemessenen Kristallisationsgeschwindigkeit von Thymol⁴¹

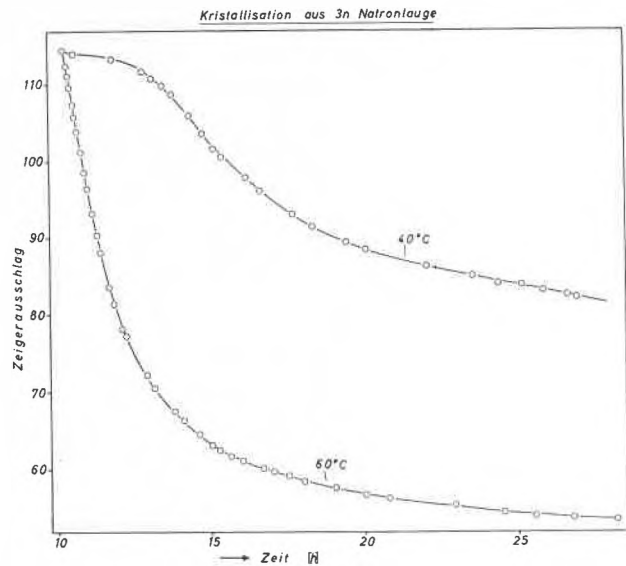


Abb. 9. Verlauf der Kristallisation von Hydrargillit aus übersättigter Aluminatlösung bei 40 und 60°C, gemessen in einer Kombinationszelle mit Hochfrequenz⁴²

Grundgrößen erforderlich ist. Zur Veranschaulichung dieser Anwendbarkeiten durch neue Ergebnisse ist in Abb. 6 das Ergebnis der Bestimmung der Erstarrungstemperatur von Perlon, in Abb. 7 der zeitliche Ablauf dieser Kristallisation bei etwa 218°C, in Abb. 8 die Kristallisationsgeschwindigkeit von Thymol bei 40°C, in Abb. 9 diejenige von Hydrargillit aus übersättigter Aluminatlösung bei 40 und 60°C, in Abb. 10 die Entwässerung eines Kieselgels bei 90°C und in Abb. 11 eine systematische Reihe von Abkühlungskurven verschiedener Schmelzen im System Blei-Zinn wiedergegeben, aus denen das Diagramm in Abb. 12 resultiert.

Die Beobachtung von Impedanzänderungen als Mischeffekt hat sich auch bei chromatographischen Untersuchungen an Adsorptions-⁴³⁻⁴⁵ und an Austauschersäulen⁴⁶ sowie auch in der Papierchromatographie⁴⁷⁻⁴⁹ durchaus bewährt, nachdem geeignete Meß-

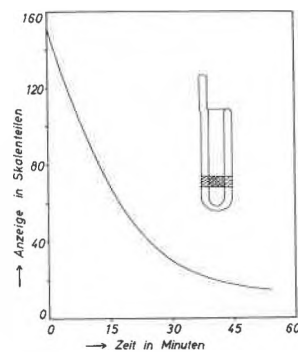


Abb. 10. Registogramm für eine Entwässerung von Blaugel bei 90°C im Wasserstrahlpumpenvakuum, gemessen mit Hochfrequenz in kapazitiver Zelle (im Bild)⁴¹

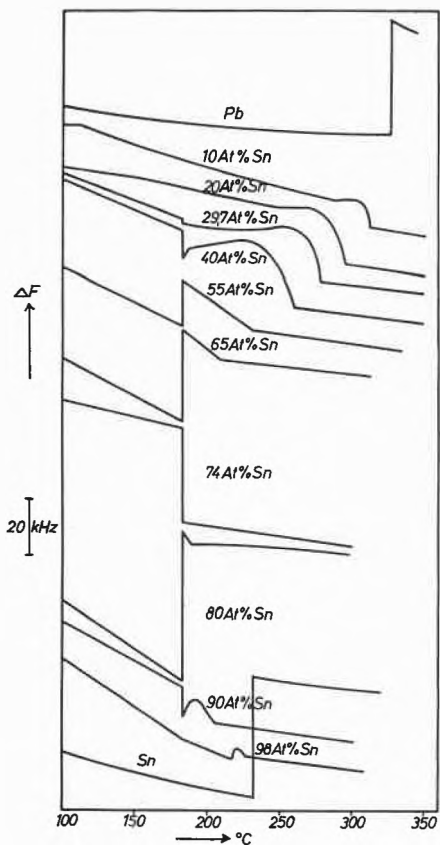


Abb. 11. Nach der Methode der Hochfrequenztitration in einer Spulenzelle aufgenommene Polythermen im System Blei-Zinn (aus Registriergrammen abgeleitet)⁴⁰

zellen als sogenannte Zonendetektoren entwickelt worden sind. Als Beispiel ist in Abb. 13 das Registriergramm einer chromatographischen Trennung wiedergegeben. Interessante Untersuchungen über Reaktionsmechanismen an Austauschersäulen liegen ebenfalls bereits vor⁵¹.

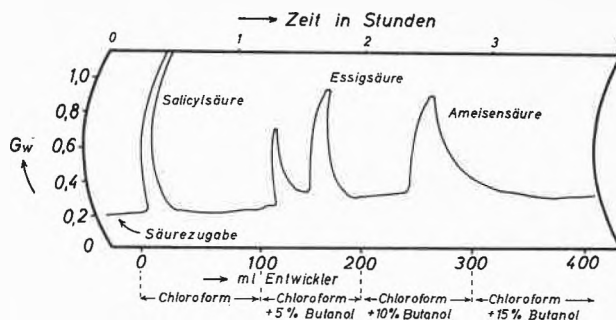


Abb. 13. Nach der Methode der Hochfrequenztitration gewonnenes Registriergramm einer chromatographischen Trennung⁵⁰

Die Anwendungsbreite der Impedanzmeßmethoden als Wechselstrommethoden in Analytik und Forschung ist damit noch keineswegs erschöpft. Da letzten Endes jeder beliebige Eingriff in das Wechselfeld einer Meßzelle eine Impedanzänderung nach sich zieht und da zudem fast unerschöpfliche Möglichkeiten für die Konstruktion solcher Meßzellen bestehen, steht dem geschickten Chemiker ein äußerst weites Anwendungsfeld offen. So sind nicht allein auch mikrochemische Untersuchungen in entsprechend kleinen Zellen ausführbar⁵²⁻⁵⁵, anstelle von Zonendetektoren sind z. B. auch Zellen in Form von Tastspulen entwickelt worden, die sich auf dem Gebiet der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung vorzüglich bewährt haben⁵⁶. Da Störungen des Kraftfeldes in einer Meßzelle auch durch rein mechanische Ereignisse bewirkt werden, lassen sich z. B. auch analytische Waagen, auch Dichte- oder Sedimentationswaagen¹, erstellen, bei denen der Gewichtsausgleich durch eine Impedanzänderung angezeigt wird. Es sind auch Taupunktmesser, Zählgeräte zur Zählung von Tropfen oder Körnern bei Durchlaufen der Meßstrecke konstruiert worden, ferner Geräte zur Bestimmung von Vibrationen, Kontrollgeräte zur Prüfung auf Exzentrizitäten von Spindeln, Rotoren oder zur Prüfung auf Konstruktionsfehler an Werkstücken.

Die angeführten Beispiele weisen bereits auf den Wert dieser Wechselstrommethode für rein technische Zwecke hin, der hierfür um so größere Bedeutung besitzt, wenn zugleich berücksichtigt wird, daß auch explosionsicher und mit Fernanzeige⁵⁷ gemessen und in der Regel auch registriert, ja sogar geregelt werden kann. Hierzu nur einige Beispiele: Wird eine Impedanzmeßstrecke z. B. in einen Produktionsstrom eingebaut, so ist der angezeigte Meßwert stets Indikator für die Gleichmäßigkeit, unter Umständen auch für die Reinheit eines Produkts, wie dies beispielsweise zur laufenden Kontrolle des Wassergehaltes von Alkoholen⁵⁸, des Phenolgehalts in Rohphenol⁵⁹ oder bei Kontrolle der Produktion plastischer Massen⁶⁰ oder des Reifeprozesses von Viscoselösungen⁶¹ bereits ausgeführt worden ist. Als besonders vollkommen entwickelter Sektor auf diesem Gebiet der Produktionskontrolle ist auch die laufende Überwachung des Feuchtigkeitsgehaltes und des Flächengewicht-

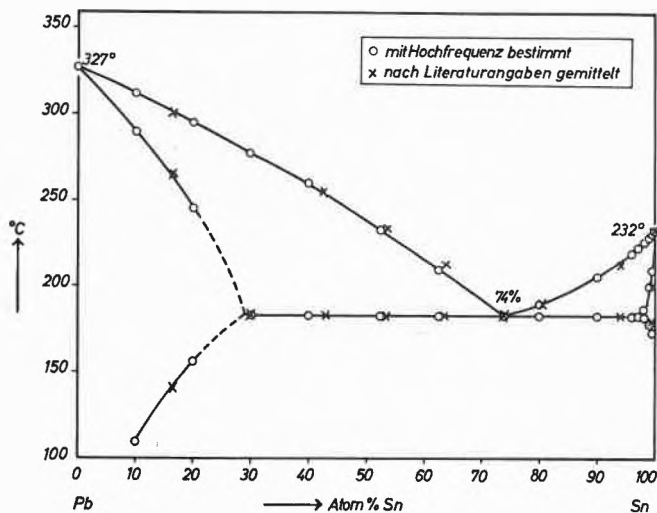


Abb. 12. Blei-Zinn-Schmelzdiagramm aus nach der Methode der Hochfrequenztitration gemessenen Polythermen⁴⁰

tes bei der Papierfabrikation mit sogenannten Hygro- und Hydro-Testern zu nennen sowie eine Fülle von besonders in Frankreich entwickelten Niveauanzeigern und Füllhöhenreglern bzw. Kontrollgeräten für Abfüllungen aus unzugänglichen Vorratsbehältern. Schließlich mag auch die Überwachung der Zufuhr von Rohmaterial zu Brechern, Sieben oder Pressen angeführt werden, die häufig mittels Wechselstrommethoden dieser Art geregelt wird. Es kann auch auf das besonders interessante Beispiel der Ausnützung einer Impedanzanzeige zur Kontrolle des Nickelgehaltes in Nickeloxyderzen hingewiesen werden, die technisch auf $\pm 0,28\%$ genau gelingt⁶² und ein besonders schönes Beispiel für die Abhängigkeit der Impedanz von der magnetischen Suszeptibilität darstellt, die ja die dritte der meßbaren elektrischen Grundeigenschaften verkörpert, zu deren Einzelbestimmung jedoch heute erst sehr wenige Geräte zur Verfügung stehen⁶³⁻⁶⁶.

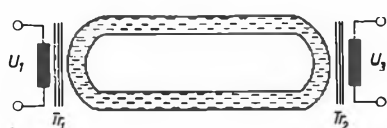


Abb. 14. Prinzipschaltbild für Leitfähigkeitsmessungen in elektrodenlosen Meßzellen bei Audiofrequenz⁷³

Die Herausstellung der sogenannten Hochfrequenztitration als eine der vielen bekannten Wechselstrommethoden, die auf einer Beobachtung von Impedanzen und Impedanzänderungen fußen, kann zur Annahme verleiten, daß sich für Wechselstrommethoden stets die Verwendung beträchtlich hoher Frequenzen empfehle. Neue Forschungen haben demgegenüber zur Entwicklung neuer Leitfähigkeitsmeßmethoden geführt, die bei deutlich niedrigeren Frequenzen arbeiten und zusätzlich den Vorzug besitzen, von der Bindung an Optimalbereiche gelöst zu sein. Zwar ist auch für hohe Frequenzen eine von Optimalbereichen freie und mit der Bezeichnung RC- bzw. RL-Titration belegte Methode angegeben worden⁶⁷, doch steht ihre praktische Erprobung heute noch aus. Prinzipiell wird hier eine elektrodenlose Meßzelle in einen Zweig einer Wien-Brücke eingeschaltet. Die sich einstellende Resonanzfrequenz ist dann der Leitfähigkeit über weite Bereiche direkt proportional. Wird anderen neuen Angaben entsprechend die Meßzelle demgegenüber grundsätzlich anders gestaltet und beispielsweise in Form einer kurzgeschlossenen Sekundärwindung verwendet, die selbst Mittelstück eines Doppeltransformators ist (Abb. 14), so ist der durch eine primäre Speisespannung induzierte Stromfluß in diesen Kreis der Leitfähigkeit der Füllung proportional und kann über einen Meßtransformator gemessen, bei geeigneter Auslegung der Windungsverhältnisse als eine der Leitfähigkeit proportionale Spannung abgelesen werden. Diese vor wenigen Jahren an verschiedenen Stellen unabhängig und zugleich beschriebene Leitfähigkeitsmeßmethode bei Audiofrequenzen⁶⁸⁻⁷² ist durch ge-

eignete Schaltelemente zu einer Kompensationsmethode ergänzt und an wäßrigen Lösungen erprobt worden^{69, 73}. Diese Methode hat sich auch zur Untersuchung stark leitender Lösung bereits bewährt.

Aus der Zahl der neuesten methodischen Angaben sei noch eine weitere Methode genannt, die sich einer Transformatorbrücke bedient⁷⁴. Wird in eine von zwei gegenläufig gewickelten und sich kompensierenden Sekundärspulen eines Transformators eine gefüllte Meßzelle eingeführt, so wird die Kompensation der induzierten Spannungen gestört. Sie kann durch RC-Glieder im anderen Sekundärkreis nachkompensiert werden, wodurch nicht allein die Bestimmung von Leitfähigkeiten, sondern auch diejenige von Suszeptibilitäten möglich ist.

Ein Bericht über Wechselstrommethoden wäre unvollkommen, wenn nicht auch ein Blick auf deren Leistungsfähigkeit bezüglich der erreichbaren Präzision erfolgte. In der Zusammenfassung aller mit einer Impedanzmessung verknüpften Methoden kann und muß hier ein einziges für die erzielbare Genauigkeit stets entscheidendes Argument herausgestellt werden: die überaus notwendige sorgfältige Anpassung der Meßzelle auf das Meßproblem. Die Bedeutung dieser Anpassung für DK-Messungen ist als eine selbstverständliche Maßnahme überall hinreichend bekannt, sie ist für die erfolgreiche Anwendung der übrigen Verfahren und speziell der Hochfrequenztitration von sogar noch entscheidenderer Bedeutung. Ist optimal angepaßt, dann aber sind unbedingt auch mit diesen Methoden Genauigkeiten erreichbar, die denen bekannter Präzisionsmethoden ebenbürtig zur Seite stehen⁷⁵. Ob uns die weitere Entwicklung der Wechselstrommethoden den Weg zu noch höher empfindlichen Meßzellen zeigen wird, muß die Zukunft lehren.

Literaturverzeichnis

A. Buchbeiträge zur Hochfrequenztitration

1. G. G. BLAKE, *Conductometric Analysis at Radio-Frequency*, Chapman & Hall Ltd., London 1950.
2. P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Kap. 15: High Frequency Methods, Interscience Publ. Inc., New York 1954.
3. J. H. HARLEY und S. E. WIBERLEY, *Instrumental Analysis*, Kap. 18: High Frequency Methods, John Wiley & Sons, New York 1954.
4. W. G. BERL, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Kapitel von W. J. BLAEDEL und D. L. PETITJEAN, High Frequency Methods in Chemical Analysis, Academic Press Inc., New York 1956, Band III.
5. P. DELAHAY, *Instrumental Analysis*, McMillan Co., New York 1957.
6. K. CRUSE und R. HUBER, *Hochfrequenztitration*, Monographie 69 zu *Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Techn.*, Verlag Chemie, Weinheim 1957.
7. H. H. WILLARD, L. L. MERRITT jr. und J. A. DEAN, *Instrumental Methods of Analysis*, v. Nostrand Co., Inc., New York 1958, 3. Auflage.
8. G. CHARLOT, *Modern Electroanalytical Methods*, Elsevier Publ. Co., New York 1958.
9. K. CRUSE, Hochfrequenztitration, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band II/1, Urban & Schwarzenberg, München, im Druck.
10. K. CRUSE und B. RICKE, *Messungen bei hohen Frequenzen*, Techniques de l'Ingénieur, Paris, im Druck.

B. Neue zusammenfassende Beiträge

11. J. ALLEN, E. T. GEDDES und R. E. STUCKEY, High-Frequency Titrations in Pharmaceutical Analysis, *J. Pharm. Pharmacol.* 8 (1956) 956.
12. K. CRUSE, Anwendung der Hochfrequenztitration in der analytischen Chemie, *Experientia Suppl.* V (1956) 107.
13. K. CRUSE, Die Hochfrequenztitration, *Chem. Rdsch.* 1958, Nr. 18.
14. K. CRUSE, Theorie und Technik der Hochfrequenztitration, *Dechema-Monographie* 31 (1959) 99.
15. F. OEHME, Neue Methoden elektrodenloser Leitfähigkeits-Messungen in der Chemie und Mikrobiologie, *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 258.
16. F. OEHME, Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenztechnik in der analytischen Chemie, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 155.
17. Y. Y. SAMITOW, Eine Q-Messung als analytische Methode (russ.), *J. Anal. Chem.* (russ.) 11 (1956) 149.
18. K. TARNAY und E. JUHASZ, Theorie der Konzentrationsbestimmung mittels Hochfrequenz (engl.), *Periodica Polytechnica* 2 (1958) 275.
19. W. A. ZARINSKII und J. R. MANDELSBERG, Hochfrequenztitration (russ.), *Betriebs-Lab.* (russ.) 22 (1956) 262.
39. R. BERTRAM, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1957.
40. TH. WEBER und K. CRUSE, *Z. anal. Chem.* 166 (1959) 333.
41. Nach unveröffentlichten Versuchen von TH. WEBER, Clausthal-Zellerfeld.
42. Nach unveröffentlichten Versuchen von R. BERTRAM, Clausthal-Zellerfeld.
43. P. H. MONAGHAN, P. B. MOSELEY, T. S. BURKHALTER und O. A. NANCE, *Anal. Chem.* 24 (1952) 193.
44. D. E. LASKOWSKI und R. E. PUTSCHER, *Anal. Chem.* 24 (1952) 965.
45. G. JOHANSSON, K. J. KARRMAN und A. NORMAN, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1397.
46. M. HONDA und H. TADANO, *Jap. Analyst* 2 (1953) 456.
47. G. G. BLAKE, *Anal. Chim. Acta* 13 (1955) 562, *Chem. & Ind.* 1955, 701, und *Anal. Chim. Acta* 14 (1956) 329.
48. Y. HASHIMOTO und I. MORI, *J. Pharm. Soc. Japan* 72 (1952) 1532, und *Nature* 172 (1953) 542.
49. F. OEHME, *Chem.-Ztg.* 80 (1956) 162, und *Z. anal. Chem.* 150 (1956) 93.
50. F. BAUMANN und W. J. BLAEDEL, *Anal. Chem.* 28 (1956) 2.
51. M. HONDA, *J. Chem. Soc. Japan* 73 (1952) 529.
52. G. G. BLAKE, *Australian J. Sci.* 10 (1947) 80, und *Analyst* 75 (1950) 32.
53. F. KLUTKE, *Dechema-Monographie* 17 (1951).
54. M. MASUI und Y. KAMURA, *J. Pharm. Soc. Japan* 71 (1951) 705.
55. G. S. BIEN, *Anal. Chem.* 26 (1954) 909.
56. F. FÖRSTER, *Aluminium* 30 (1954) 511.
57. H. HINKELMANN, *Z. angew. Physik* 9 (1957) 505 (Messungen in ozeanischen Tiefen).
58. S. MUSA und M. TAKEDA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 61 (1958) 1143.
59. B. P. ERSCHOW, V. L. POKROWSKAJA, W. A. ZARINSKII und D. J. KOSCHKIN, *Chem. Ind.* (russ.) 1957, 106.
60. B. P. ERSCHOW, V. L. POKROWSKAJA, W. A. ZARINSKII und D. J. KOSCHKIN, *J. Anal. Chem.* (russ.) 11 (1956) 139.
61. E. ABELE und H. BOENIG, D. Pat. 853836 vom 3. März 1951, ausgegeben am 27. Oktober 1952.
62. F. J. SCHMIDT, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1060.
63. P. H. HAAS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 51 (1953) 150.
64. G. P. KNIGHT, *Electr. Manufact.* 52 (1953) 150.
65. R. D. HARRINGTON, R. C. POWELL und P. H. HAAS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56 (1956) 129.
66. A. L. RASMUSSEN, A. W. ENFIELD und A. HESS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56 (1956) 261.
67. R. HUBER und K. CRUSE, *Angew. Chem.* 68 (1956) 178.
68. S. R. GUPTA und G. J. HILLS, *J. Sci. Instr.* 33 (1956) 313.
69. M. SALAMON und P. SVITOK, *Chem. Prumysl* 6 (1956) 10.
70. R. CALVERT, J. A. CORNELIUS, V. S. GRIFFITHS und D. J. STOCK, *Res. Correspond.* 9 (1956) 16.
71. V. S. GRIFFITHS, *Anal. Chim. Acta* 18 (1958) 174.
72. V. S. GRIFFITHS, *Talanta* 2 (1959) 230.
73. M. SALAMON, *Chem. Techn.* 10 (1958) 207.
74. W. R. MYERS, *J. Sci. Instr.* 35 (1958) 173.
75. A. K. MAJUMDAR und B. K. MITRA, *Anal. Chim. Acta* 21 (1959) 29.

C. Literaturzitate

20. F. W. JENSEN und A. L. PARRACK, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18 (1946) 595, und *Agr. Mechan. Coll. Texas, Bull.* 92 (1946).
21. K. CRUSE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1123.
22. W. A. ZARINSKII und D. J. KOSCHKIN, *J. Anal. Chem.* (russ.) 13 (1958) 289 (Ammoniak in Latex-Suspension).
23. G. KORTÜM und H. WILSKI, *Z. physik. Chem.* 202 (1953) 35 (Jodlösungen).
24. F. KUPKA und W. H. SLABAUGH, *Anal. Chem.* 29 (1957) 845 (Bentonittitration).
25. T. M. LAI, M. M. MORTLAND und A. TIMNICK, *Soil Sci.* 83 (1957) 359 (Tonmineralien).
26. S. SAKAKIBARA und S. KOMORI, *J. Jap. Oil Chem. Soc.* 6 (1957) 282.
27. F. W. JENSEN, G. M. WATSON und J. B. BECKHAM, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1770.
28. P. J. ELVING, *Disc. Faraday* 17 (1954) 156.
29. G. DALLA VENEZIA, *Contrib. Teor. Sperim. Polarografia* 2 (1956) 383.
30. P. J. ELVING und J. LAKRITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 3217.
31. W. J. BLAEDEL und D. L. PETITJEAN, *Anal. Chem.* 31 (1959) 1958.
32. T. G. MAJURY und H. W. MELVILLE, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 323, 496.
33. F. OEHME, *Naturwiss.* 42 (1955) 14.
34. F. OEHME, *Naturwiss.* 44 (1957) 620, und *Chem.-Ztg.* 82 (1958) 224.
35. G. G. BLAKE, *J. Sci. Instr.* 24 (1947) 77.
36. J. W. BROADHURST, *J. Sci. Instr.* 21 (1944) 108.
37. R. JOTTRAND, *Chem. Eng. Sci.* 1 (1951) 81.
38. D. G. FLOM und P. J. ELVING, *Anal. Chem.* 25 (1953) 541.