

Konzentration handelt, wobei die Unterdrückung der Maxima irreversibel reduzierbarer Begleitstoffe von Vorteil ist. Beispielsweise ist die Entfernung des Luftsauerstoffes aus der Lösung nur dann erforderlich, wenn mit höchster Empfindlichkeit gearbeitet werden muß; auch dann genügt eine kurze Entlüftung.

Die single-sweep- oder Impulsmethode ist als Gleichspannungs-Methode auch für die Bestimmung von Stoffen, deren Reduktion gehemmt ist, verwendbar, wenngleich diese Stoffe eine etwas verminderte Höhe der Stromstärke-Maxima aufweisen. Nachteilig ist, daß der schnelle Spannungsanstieg einen großen Kapazitätsstrom zur Folge hat, wodurch ein steil ansteigender Untergrund des Maximums gegeben ist. Ein Stoff, dessen Reduktion stark irreversibel ist und der in nur geringer Konzentration vorliegt, gibt daher kein Maximum, sondern nur einen „Buckel“ auf der ansteigenden Kurve, und die Ablesung wird sehr ungenau.

Der Sauerstoff muß aus der Lösung sorgfältig entfernt werden, da ja auch gehemmt reduzierbare Stoffe Maxima geben. In Bezug auf das Leitsalz ist man nicht auf hohe Konzentrationen angewiesen. Durch eine Zusatzschaltung kann man die Ableitung der vorerwähnten Kurve registrieren. Dies ist von Vorteil, wenn zwei Stoffe mit nahe beieinander liegender Reduktionsspannung bestimmt werden sollen.

## 6. Der Pulse-Polarograph

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der polarographischen Methodik stellt der „pulse polarograph“ von *Barker und Gardner*<sup>25)</sup> dar. Dieser Polarograph ist ebenso

<sup>25)</sup> G. C. Barker u. A. W. Gardner, Vortrag beim Polarographischen Kolloquium, Bonn 1958; Z. analyt. Chem., Sonderheft, im Druck.

kompliziert (58 Röhren) wie der square-wave-Polarograph, aber diesem in mancher Hinsicht noch überlegen.

Neben der in üblicher Weise gleichmäßig ansteigenden Gleichspannung wird bei jedem Tropfen einmalig eine zusätzliche Spannung von z. B. 50 mV für die Dauer von  $1/25$  sec angelegt. Der vor diesen Impulsen fließende Strom wird automatisch kompensiert; es gelangt also nur der Zusatzstrom zur Messung, der für alle Lösungsbestandteile, für die bereits der Grenzstrom erreicht ist, fortfällt. Auch hier stört demnach ein Depolarisator mit positivem Reduktionspotential auch bei großem Überschuß (bis  $10^4$ -fach) nicht.

Um den durch den Zusatzimpuls erzeugten Zusatz-Kapazitätsstrom auszuschalten, wird nur während der zweiten Hälfte der Impulszeit gemessen. Man erhält auf diese Weise Polarogramme mit Stromstärkemaxima, die annähernd bei den Halbstufen-Potentialen der Depolarisatoren liegen. Es ist aber auch möglich, Polarogramme von der Gestalt gewöhnlicher Gleichstrom-Polarogramme zu erhalten, indem man einer konstanten Gleichspannung Impulse überlagert, deren Zusatzspannung von Impuls zu Impuls, d. h. von Tropfen zu Tropfen zunimmt.

Bei beiden Schaltungsweisen der Apparatur handelt es sich um Gleichspannungs-Impulse. Die Reversibilität des Elektroden-Prozesses ist daher von untergeordneter Bedeutung. Die Nachweiseempfindlichkeit liegt bei etwa  $10^{-8}$  m für reversible und  $5 \cdot 10^{-8}$  m für irreversible Depolarisatoren. Die Leitsalz-Konzentration braucht nicht so hoch zu sein wie bei der square-wave-Polarographie; 0,01 m sind noch ausreichend.

Eingegangen am 2. Juli 1959 [A 973]

# Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren mit Hilfe der Gas-Chromatographie

Von Prof. Dr. ERIKA CREMER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

Für die Bestimmung der Oberflächengröße gekörnter oder in Pulverform vorliegender Substanzen läßt sich die Beziehung: „Verzögerungszeit = const.  $\times$  Oberfläche“ heranziehen. Es wird gezeigt, welche physikalischen Größen in dem Proportionalitätsfaktor enthalten sind. Messungen an Magnesiumoxyd mit verschiedener innerer Oberfläche, an hochaktiver Adsorptionskohle (Ruß) und an einem Zinkammonium-metavanadat-Katalysator werden als Beispiele angeführt.

Wie bereits mitgeteilt wurde<sup>1, 2, 3)</sup>, kann die Verzögerungszeit, d. h. die Differenz zwischen der Durchbruchzeit  $t_m$  des Testgases (beim Maximum der Zacke) und der Durchströmungszeit  $t_0$  des Trägergases ( $\Delta t = t_m - t_0$ ) zur Bestimmung der Aktivität eines Adsorbens bzw. eines Katalysators benutzt werden. Wenn die Oberfläche des Katalysators homogen ist, der Adsorptionsvorgang an den zu vergleichenden Oberflächen also mit derselben Adsorptionsenergie verknüpft ist, so kann man, wenn sonst gleiche Bedingungen vorliegen (Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur konstant),

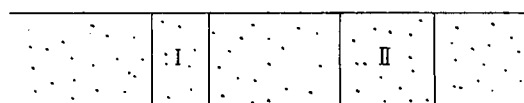
$$\Delta t = \text{const} \cdot F \quad (1)$$

setzen, wobei  $F$  die wirksame Oberfläche des Adsorbens bedeutet. Wenn unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Chromatogramme verglichen werden sollen, so

gilt eine entsprechende Gleichung für das reduzierte, effektive Retentionsvolumen  $V_g$ , bezogen auf eine bestimmte Gewichtseinheit Adsorbens, z. B. 1 g:

$$V_g = \text{const} \cdot F_g \quad (2)$$

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch eine gleichmäßig gepackte Säule mit den Zonen I und II, die in verschiedenen großen Räumen dieselbe Testschubstanz enthalten. Die Adsorption sei zunächst vernachlässigbar klein. Die Anzahl



[A 955.1]

Abb. 1. Längsschnitt durch eine gepackte Säule mit den Zonen I und II, die jeweils die gleiche Menge an Testsubstanz im Gasraum enthalten

$N$  der Testgasmoleküle im Gasraum pro  $\text{cm}^3$ , die Oberfläche  $F$  des Adsorbens in  $\text{cm}^2$  und die Zahl  $Z$  der Stöße der Moleküle auf die Oberfläche in der Zeiteinheit sei für

<sup>1)</sup> E. Cremer u. L. Roselius (Vortrag auf dem Internat. Katalyse-Kongreß, Philadelphia 1956), Advances in Catalysis, Bd. IX, 659 [1957].

<sup>2)</sup> E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 50 [1958]; siehe dort auch die Definition der hier benützten Symbole und Bezeichnungen.

<sup>3)</sup> A. J. M. Keulemans u. E. Cremer: Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 185.

die beiden Zonen mit dem entsprechenden Index (I und II) bezeichnet. Es ist dann

$$\text{in I: } Z_I = \frac{1}{4} N_I \cdot c \cdot F_I \quad (3)$$

$$\text{in II: } Z_{II} = \frac{1}{4} N_{II} \cdot c \cdot F_{II}, \quad (4)$$

wobei  $c$  die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls der betreffenden Substanz bei der Versuchstemperatur ist. Wenn die Füllung der Röhre gleichmäßig ist, gilt

$$N_I \cdot F_I = N_{II} \cdot F_{II} \quad (5)$$

und somit

$$Z_I = Z_{II}. \quad (6)$$

Die Zahl der Stöße ist also dieselbe, gleichgültig, ob wir während einer bestimmten Zeit die Zone I oder die Zone II oder auch eine beliebig geformte Zone betrachten, oder ob wir uns schließlich die gesamte Substanz während dieser Zeit über den Leerraum der Säule ( $R_L$ ) gleichmäßig verteilt denken. Nach dieser Vorstellung ergibt sich die Gesamtzahl  $z$  der Stöße während des Zeitraumes  $t_0$  zu

$$z = \frac{1}{4} N c F t_0, \quad (7)$$

wobei  $N$  die Zahl der Moleküle pro  $\text{cm}^3$  bei gleichmäßiger Verteilung über die ganze Säule und  $F$  die gesamte Oberfläche der Säulenfüllung ist.

Die Verzögerungszeit  $\Delta t$  ist nun gleich der Verweilzeit  $\tau$  des Moleküls auf der Oberfläche bei einem einzigen Adsorptionsakt, multipliziert mit der Zahl der Adsorptionsstellen  $z_a$ , an denen im Mittel ein Molekül beim Lauf durch die Säule festgehalten wird

$$\Delta t = z_a \cdot \tau. \quad (8)$$

Wenn jeder Stoß auf die Oberfläche zur Adsorption führt, dann ist  $z_a$  gleich der Zahl der Oberflächenstöße, die ein Molekül beim Durchgang durch die Säule erlebt. Unter der Annahme, daß keine nennenswerte Verarmung an Substanz in den oberflächennahen Schichten stattfindet, erhält man diese Zahl aus Gl. (7), indem man die rechte Seite durch die Gesamtzahl  $N_g$  der Moleküle

$$N_g = N \cdot R_L \quad (9)$$

dividiert. Der Fall, daß nicht jeder Stoß zur Adsorption führt, oder die Zahl der Stöße durch Diffusionseffekte verringert ist, sei noch durch einen Faktor  $\alpha < 1$  berücksichtigt. Aus Gl. (7), (8) und (9) erhält man somit:

$$\Delta t = \frac{\frac{1}{4} c F t_0 \alpha \tau}{R_L} \quad (10)$$

Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit (bzw. gleicher Durchtrittszeit  $t_0$ ), gleicher Temperatur und gleichartigen Adsorptionszentren (gleiches  $\tau$ ) ist Gl. (10) mit Gl. (1) identisch, und man kann in diesem Falle durch die sehr einfache und wenig zeitraubende Messung eines  $\Delta t$ -Wertes leicht relative Oberflächen bestimmen<sup>1, 2, 3</sup>.

Da, wie man sieht, die Konzentration im Gasraum ( $N$ ) in die Rechnung nicht eingeht, gilt Gl. (10) auch dann, wenn die durch die Adsorption bedingte Änderung der Konzentration im Gasraum nicht zu vernachlässigen ist. Allerdings dürfen die Testgasmoleküle die Oberfläche nicht blockieren, d. h. wir müssen im Gebiet des linearen Astes der Isotherme messen. Sollte dies bei den experimentellen Gegebenheiten nicht zutreffen, so empfiehlt es sich, die Testgasmenge zu variieren und die Durchbruchzeiten auf die Menge null zu extrapolieren<sup>4</sup>.

<sup>4</sup>) Vgl. E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 [1951].

Etwas schwieriger gestaltet sich der Vergleich von Werten, die unter verschiedenen Bedingungen von Druck und Temperatur gewonnen wurden, doch kann man auch diese zu absoluten Oberflächenbestimmungen benutzen.

Durch Umformung von Gl. (10) erhält man

$$\Delta t \cdot R_L / t_0 = \frac{1}{4} c \alpha \tau F. \quad (11)$$

$R_L / t_0$  ist die Volumengeschwindigkeit des Trägergases, die in der Säule dann mit der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ] übereinstimmt, wenn der Strömungsmeßdruck  $p_B$  gleich dem Druck in der Säule und die Meßtemperatur  $T'$  gleich der Säulentemperatur  $T$  ist. Dies ist meist jedoch nicht der Fall, so daß eine Temperaturkorrektur durch Multiplikation des gemessenen Volumens mit dem Faktor  $T/T'$  anzubringen ist. Ist der Druckabfall in der Säule gering, d. h. der Druck am Säulen-anfang  $p_1$  ungefähr gleich dem Druck  $p_0$  am Säulenende, so genügt für die Druckkorrektur eine Multiplikation mit dem Faktor  $p_B/p_0$ . Bei starkem Druckabfall muß man jedoch auf den mittleren Säulendruck  $\bar{p}$  reduzieren<sup>5</sup>:

$$\bar{p} = p_0 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{(p_1/p_0)^3 - 1}{(p_1/p_0)^3 - 1} = p_0 \cdot f. \quad (12)$$

Ist  $v$  [ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ] die gemessene Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und bezieht sich diese Angabe auf den Druck  $p_B$  und die Temperatur  $T' = 273^\circ\text{K}$ , so ist

$$R_L / t_0 = v \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{p_B}{p_0} \cdot \frac{1}{f}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung dieser Korrektur ist der Ausdruck auf der linken Seite der Gl. (11) das korrigierte effektive Retentionsvolumen, das man vielfach auf 1 g Adsorbens bezieht:

$$V_g = \Delta t \cdot v \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{p_B}{p_0} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{g} \quad (14)$$

Von den Größen der rechten Seite der Gl. (11) hängt die Geschwindigkeit des Gasmoleküls

$$c = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}} \quad (15)$$

( $M$  = Molekulargewicht der Testsubstanz,  $R$  = Gaskonstante), nur wenig von der Temperatur ab, während die Größe  $\tau$  exponentiell mit  $\lambda/RT$  wächst ( $\lambda$  = Desorptionsenergie). Für  $\tau$  kann man auch setzen:

$$\tau = \frac{1}{k'}, \quad (16)$$

wobei  $k'$  die Geschwindigkeitskonstante einer monomolekularen Reaktion ist. Für  $k'$  kann man nach Eyring<sup>6</sup>) schreiben:

$$k' = \kappa \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-H^\ddagger/RT} \cdot e^{S^\ddagger/R} \quad (17)$$

( $H^\ddagger$  und  $S^\ddagger$  sind hier die Reaktionsenthalpien bzw. -entropien,  $k$  bedeutet die Boltzmannsche,  $h$  die Plancksche Konstante). Unter Berücksichtigung der Gln. (13), (14), (16)

<sup>5</sup>) A. T. James u. A. J. Martin, Biochemic. J. 50, 679 [1952]; vgl. auch Keulemans-Cremer<sup>3</sup>), S. 125.

<sup>6</sup>) Vgl. E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 47 [1958]. Es sei darauf hingewiesen, daß in der dort angegebenen Gleichung ein Druckfehler unterlaufen ist. Es steht dort  $f$  anstatt  $1/f$ , was hiermit ebenso wie die Setzung der Klammern in Gl. (12) richtig gestellt wird.

<sup>6</sup>) Vgl. H. Eyring, S. Glasstone u. K. J. Laidler: Theory of Rate Processes, New York 1940, sowie E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 46 [1958].

und (17) und Einsetzen von  $\lambda$  für  $H^\pm$  sowie  $\sigma$  für  $\frac{x}{x} \cdot e^{-S^\pm/RT}$  kann man Gl. (11) wie folgt schreiben:

$$V_g = \frac{1}{4} c \sigma \frac{h}{k \cdot T} \cdot e^{\lambda/RT} \cdot F_g, \quad (18)$$

wobei  $F_g$  die auf 1 g Adsorbens bezogene Oberfläche ist. Hier sind alle Größen bekannt oder unabhängig bestimmbar außer dem Faktor  $\sigma$ .

Bei Serienmessungen mit der gleichen chromatographischen Testsubstanz und bei Vorliegen chemisch gleicher Oberflächen, die sich nur in der geometrischen Größe infolge von Bedeckung oder Sinterung unterscheiden, genügt oft die Bestimmung eines einzigen  $\sigma$ -Wertes für die ganze Serie.

Nimmt man z. B. als Testgas Kohlendioxyd (oder ein Gas von ähnlichem Molekulargewicht) und als Versuchstemperatur 293 °K, so ist  $c/4 = 1 \cdot 10^4$  und  $h/kT = 1,8 \cdot 10^{-13}$ . Man erhält somit für die Fläche pro Gramm Adsorbens durch Umformung von (18):

$$F_g = \frac{0,6 \cdot 10^9}{\sigma} \cdot V_g \cdot 10^{-\frac{\lambda}{4,57 T}} [\text{cm}^2/\text{g}] \quad (19)$$

Man sieht im übrigen aus Gl. (18) und (19), daß Vergleichswerte für das Retentionsvolumen eigentlich nicht auf das Gramm, sondern auf die Einheit der Fläche bezogen werden sollten:

$$V_g/F_g = V_F = \text{const} \cdot e^{\lambda/RT}, \quad (20)$$

was jedoch nur dann möglich ist, wenn  $F_g$  bzw.  $F$  schon bekannt ist. Im allgemeinen hat es sich bereits eingebürgert, weniger absolute Werte anzugeben als relative, d. h. die Retentionsvolumina bzw. Retentionszeiten auf Standardsubstanzen zu beziehen, die unter konstanten Bedingungen in dieselbe Säule geschickt werden. Es wird also der Quotient  $U_2^1 = \Delta t_1/\Delta t_2$  als charakteristische Größe angegeben<sup>7)</sup>.

## Beispiele

### Vergleich von Magnesiumoxyden

Die Magnesiumoxyde wurden aus Magnesiumcarbonaten durch thermischen Abbau bei verschiedenen Drucken hergestellt. Die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues hängt stark vom Kohlendioxyd-Druck im Reaktionsraum ab. Je höher der Kohlendioxyd-Druck, um so geringer ist die Abbaugeschwindigkeit und um so größer werden die Magnesiumoxyd-Kristallite im Endprodukt. Größe und Form des ursprünglichen Kornes bleiben jedoch dabei erhalten, so daß sich – wenn man von der gleichen Körnung ausgeht – trotz des Abbaues unter verschiedenen Druckbedingungen an den Strömungsbedingungen in der Säule nichts ändert. Es wird nur die innere Oberfläche der einzelnen Körner variiert. Die Auflösung im Elektronenmikroskop gestattet die Sichtbarmachung der einzelnen Kristallite (0,01 bis 0,1  $\mu$  Kantenlänge). Der gaschromatographische Vergleich eines bei 720 Torr (A) und eines im Vakuum (ungefähr 0,1 Torr) abgebauten Präparates (B) ergab mit Kohlendioxyd als Testgas bei Zimmertemperatur folgende Verzögerungszeiten:

$$\Delta t_A = 55 \text{ sec} \quad \Delta t_B = 435 \text{ sec} \quad F_B: F_A = 7,9.$$

Aus elektronen-mikroskopischen Aufnahmen (Durchstrahlungsaufnahmen sowie Abdruckaufnahmen<sup>8,9)</sup>) konnte durch Ausmessen der einzelnen Kristallite das Oberflächenverhältnis zu 8,2 ermittelt werden. Dieser Wert ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem gaschromatographisch gefundenen<sup>10)</sup>.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. R. Knöpfler: Dissertation, Innsbruck 1946, sowie E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. 55, 66 [1951].

<sup>8)</sup> E. Cremer u. L. Bachmann, Z. Elektrochem. 59, 407 [1955].

<sup>9)</sup> L. Roselius: Dissertation, Innsbruck 1957.

<sup>10)</sup> R. Haupt: Dissertation, Innsbruck 1958; vgl. auch<sup>4)</sup>.

### Prüfung einer Adsorptionskohle mit bekannter Oberfläche zur Bestimmung des Faktors $\sigma$

Bobleter und Gruber<sup>11)</sup> benützten zu Adsorptionsmessungen eine Aktiv-Kohle (Ruß CK3) der Degussa, deren nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche 95 m<sup>2</sup>/g betrug. Die einzelnen Partikel erwiesen sich unter dem Elektronenmikroskop als kugelförmig und von annähernd gleicher Größe, so daß die Oberfläche auch durch Ausmessen der elektronen-mikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden konnte. Nach dieser Methode ergab sich eine Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g. Unabhängig davon wurde durch Auswertung des bei niedrigen Drucken gewonnenen Isothermenastes der Wert für die monomolekulare Bedeckung mit Kohlendioxyd nach Langmuir zu 0,69 Millimol/g ermittelt, was einer Oberflächengröße von 96 m<sup>2</sup>/g entspricht. Der Mittelwert von 95 m<sup>2</sup>/g = 950000 cm<sup>2</sup>/g ist also auf drei verschiedenen Wegen auf 1 % genau bestimmt worden.

Die gaschromatographische Testung dieser Kohle wurde mit Propan vorgenommen. Da der Ruß sehr feinkörnig ist und leicht verstäubt, konnte das Material in reiner Form nicht als Säulenfüllung verwendet werden. Hingegen ließen sich Sterchamol-Körner sehr gut mit diesem Ruß überziehen. Das Material wurde also auf einen Träger aufgebracht, der selbst keine meßbare Adsorption des Propan zeigte.

Wir arbeiteten unter folgenden Bedingungen<sup>12)</sup>:

Dimensionen der Säule: Länge 100 cm,  $\varnothing$  0,4 cm

Füllung: 5,6 g Sterchamol (Körnung: 0,6 bis 0,4 mm) + 0,49 g Ruß CK3

Temperatur: 20 °C

Trägergas: Wasserstoff

Strömungsgeschwindigkeit: 0,16 ml/sec (gemessen bei 20 °C)

Überdruck am Säuleneintritt: 8 Torr

Testgas: 0,2 ml Propan.

### Meßergebnis

$t_0 = 82 \text{ sec}$

$t_m = 126 \text{ sec}$  (Durchbruch des Propan an Sterchamol + 0,49 g Ruß)

$\Delta t_{\text{Propan}} = t_m - t_0 = 44 \text{ sec.}$

### Auswertung

Um den Faktor  $\sigma$  nach Gl. (19) zu berechnen, muß noch der  $\lambda$ -Wert des Propan bestimmt werden. Hierfür wurden bei 0, 20 und 30 °C die entsprechenden  $V_g$ -Werte ermittelt und aus deren Temperaturabhängigkeit das  $\lambda_{\text{Propan}}$  zu 5,1 kcal bestimmt. Durch Einsetzen dieses Wertes und der oben angegebenen Meßdaten in die nach  $\sigma$  aufgelöste Gl. (19) erhält man  $\sigma = 1,4^*$ .

### Testung von Katalysatoren

Bei Katalysatoren ist die aus den Adsorptionseigenschaften ermittelte Oberfläche nicht immer der katalytisch wirksamen proportional. Es kann z. B. eine Verkleinerung der Oberfläche bei gleichzeitiger Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit eintreten, oder auch eine Vergrößerung der Oberfläche bei gleichzeitigem Absinken der katalytischen Aktivität. Insbesondere können Katalysatoren, die durch Kohle-Abscheidung während des Prozesses verunreinigt wurden, oft verhältnismäßig hohe Oberflächenwerte ergeben, die aber durch den katalytisch unwirksamen Kohle-Belag bedingt sind. So erhielten wir z. B. beim Vergleich von frischem gelben Zinkammonium-metavanadat (I) mit einem durch Kohle-Abscheidung bei einem katalytischen Prozeß geschwärzten Präparat (II) beim chromatographischen Test mit Cyclohexan<sup>9)</sup> ein Verhältnis der Oberflächen  $F_I: F_{II}$  von 2,6:1, während die katalytische Wirksamkeit wesentlich stärker abgesunken war.

Eingegangen am 15. März 1959 [A 955]

<sup>11)</sup> O. Bobleter u. H. Gruber, Kolloid-Z. 151, 116 [1957].

<sup>12)</sup> Messungen von R. Wiemann.

<sup>\*</sup> Dieser Wert ist innerhalb der Genauigkeit der Versuche und der Abschätzung  $\approx 1$ , d. h. es kompensieren sich die in  $\sigma$  enthaltenen Faktoren. Über eine Abwandlung der Methode, bei der G-Werte statt  $\lambda$ -Werten benutzt werden, siehe F. Wolf u. H. Beyer, Chem. Techn. 11, 142 [1959] sowie E. Cremer, Z. analyt. Chem., im Druck.