

Analytisch-technische Untersuchungen.**Colorimetrie im Ultraviolett mit Hilfe fluorescierender Stoffe.**

Von Dr. J. EISENBRAND, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Die Messung ultravioletter Lichtabsorption hat heute wohl eine solche Vollkommenheit erreicht, daß man dort mit der gleichen Sicherheit wie im sichtbaren Spektralgebiet arbeiten kann, es existieren verhältnismäßig leicht zu handhabende photographische¹⁾ und spektralphotometrische²⁾, außerdem für Präzisionsuntersuchungen photoelektrische Methoden³⁾.

Wenn nun im Sichtbaren vielfach statt dieser mit spektral zerlegtem Licht arbeitenden Methoden einfache colorimetrische Versuche noch mit genügender Genauigkeit verwendet werden können, so ist das gleiche im Ultraviolett nicht ohne weiteres möglich, da die ultravioletten Lichtstrahlen eben unsichtbar sind. Zwar könnte man sämtliche oben erwähnte Methoden der Messung der Lichtabsorption auch colorimetrisch, d. h. so, daß die Reinheit des Lichts keine Rolle spielt, verwenden. Dies ist z. B. von H. von Halban und L. Ebert sowie von H. von Halban und E. Zimpelmann⁴⁾ mit der photoelektrischen Anordnung geschehen, um möglichst starkes Licht auf die Photzellen zu bekommen, und so die ganz besondere Eigenart dieser Zellen (vgl. v. Halban und Eisenbrand⁵⁾) experimentell auszunützen zur Messung feinsten mit dem Auge oder der photographischen Platte nicht mehr wahrnehmbarer Farbunterschiede (Feincolorimetrie⁶⁾).

Wenn aber in diesen Fällen zur Colorimetrie übergegangen wurde, so wurde damit keinesfalls die Schaffung einer ohne weitere Vorkenntnisse leicht zu handhabenden colorimetrischen Methode im Ultraviolett beabsichtigt. Immerhin ist aber gerade bei technischen Bestimmungen oft eine solche Methode von Nutzen, selbst wenn man dabei eine größere Ungenauigkeit mit in Kauf nehmen muß.

Zu solchen einfachen Messungen kann man passend ein fluorometrisches Prinzip in folgender Weise anwenden:

Man bringt in die zu untersuchende Lösung ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, dessen lichte Weite höchstens 0,5 cm beträgt, das aber auch in manchen Fällen (s. später) mit Vorteil enger gewählt wird. Das Rohr füllt man mit einer im ultravioletten Licht fluorescierenden Lösung. Geeignet ist dafür z. B. eine Lösung von 1,10⁻⁴ n-Chininsulfat in 0,1 n-Schwefelsäure. Dieses im ultravioletten Licht infolge seines Inhalts hell

aufstrahlende Rohr, das den Eindruck eines fluorescierenden Stabes macht, wird so lang gewählt, daß es um ein mehrere Zentimeter langes Stück über die Oberfläche der zu untersuchenden Lösung emporragt. Läßt man nun seitlich ultraviolettes Licht auf das die Lösung enthaltende Gefäß in ganzer Breite fallen, so strahlt der darin befindliche Fluoreszenzstab, falls die zu untersuchende Lösung kein ultraviolettes Licht wegnimmt, in ganzer Länge hell auf (Abb. 1). Absorbiert dagegen die Lösung merklich ultraviolettes Licht, so ist der in die Lösung tauchende Teil des Stabes zunächst dunkler als der außerhalb der Lösung, den Trennungsstrich bildet

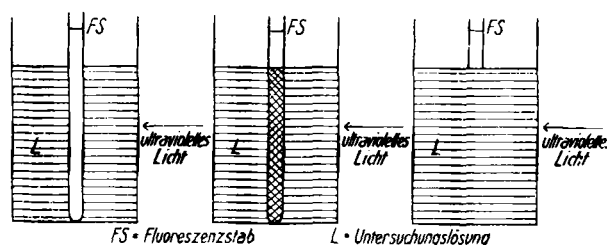


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

die Flüssigkeitsoberfläche (Abb. 2). Bei großer Lichtabsorption wird dann der untere Stabteil unsichtbar (Abb. 3). Man erreicht so die Möglichkeit, aneinander-grenzende Vergleichsfelder zu beobachten, was ja bei allen optischen Messungen anzustreben ist⁷⁾, und kann eine Reihe von Untersuchungen ziemlich rasch mit dieser einfachen Einrichtung ausführen. Wenn man z. B. den Fluoreszenzstab senkrecht in gleich weite Flaschen oder Reagensgläser mit den verschiedenen vergleichend zu untersuchenden Lösungen bringt, so kann man in kurzer Zeit eine große Anzahl verschiedenster Stoffe auf ihre ultraviolette Farbe untersuchen. Im langwelligen Ultraviolett ist zu diesen Untersuchungen die Benützung von gewöhnlichen Glasgefäßen möglich⁸⁾. Die Anordnung kann dann besonders leicht hergestellt werden, wenn man eine Kohlebogenlampe oder eine hochkerzige Osramlampe verwendet, und dabei das sichtbare Licht durch passende Lichtfilter wegnimmt⁹⁾. Besondere Beachtung dürfte die Untersuchung mit der Zusammenstellung Quarzquecksilberlampe Schwarzglas beanspruchen, da diese Apparatur heute in sehr vielen Laboratorien schon an und für sich vorhanden ist. Man erhält damit eine nahezu monochromatische Strahlung der Linie 366 m μ ¹⁰⁾, und die Colorimetrie wird dann zu einer Spektrophotometrie bei dieser Linie. Obwohl das in mancher Hinsicht eine starke Beschränkung des sicherlich viel größeren Anwendungsbereiches der beschriebenen Methode darstellt, so daß in diesem letzteren Falle die Anordnung hinter dem Wintherschen Fluorometer¹¹⁾ zurücksteht, so ist doch die Herstellung

¹⁾ G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1330 [1924]. G. Scheibe, Chem.-Kalender, Teil III. F. Weigert, Opt. Methoden in der Chemie 1927, Seite 232.

²⁾ Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. 19, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 22, 33 [1922]. F. Weigert, l. c., S. 152.

³⁾ H. v. Halban und K. Siedentopf, Ztschr. physikal. Chem. 100, 218 [1922].

⁴⁾ H. v. Halban und L. Ebert, ebenda 112, 373 [1924]. H. v. Halban und E. Zimpelmann, Ztschr. Elektrochem. 34, 387 [1928].

⁵⁾ H. v. Halban und J. Eisenbrand, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 25, 142 [1928].

⁶⁾ Es gelang so mit dieser Methode z. B. zum erstenmal die Dissoziationsgrade einer so starken Säure, wie Pikrinsäure in Fällen zu messen, wo sämtliche bisher bekannten Methoden versagen (vgl. v. Halban u. Ebert, l. c., S. 373).

⁷⁾ F. Weigert, l. c., S. 121.

⁸⁾ P. W. Danckwortt, Luminescenz-Analyse, Leipzig 1928; J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. 74, 263 [1929].

⁹⁾ Geeignet ist z. B. das Blauglasfilter „Kobaltblau“ BG 1, von Schott & Gen., Jena.

¹⁰⁾ H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Ztschr. techn. Physik 1929 (erscheint demnächst).

¹¹⁾ Chr. Winther, Ztschr. Elektrochem. 19, 389 [1913]; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 22, 33 [1922].

und Handhabung demgegenüber verhältnismäßig einfach, so daß diese Nachteile wieder aufgehoben werden.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sind mit dieser Anordnung ausgeführt.

Die Lichtabsorption der zu untersuchenden Lösung läßt den unteren Teil des in sie eintauchenden Fluoreszenzstabes gegenüber dem oberen also zunächst dunkler erscheinen, und wenn sie weiterhin zunimmt, verschwindet die Fluoreszenz des in die Lösung tauchenden Stabteiles vollkommen gegenüber dem herausragenden Teil. Bekanntlich ist die Lichtabsorption¹²⁾ abhängig von der Konzentration der absorbierenden Stoffe und von der Dicke der durchstrahlten Schicht. Nimmt bei parallel gerichtetem Licht die Lösung von dem Licht, das sie durchsetzt bis es zum Fluoreszenzstab gelangt, 50% weg, so beginnt der untere Teil sichtlich dunkler zu werden, bei einer Schwächung des Lichts auf 10% ist der Unterschied zwischen oberem und unterem Stabteil bereits beträchtlich, bei einer Schwächung auf 1% ist der untere Stabteil gegen den oberen fast völlig dunkel und bei einer Schwächung auf 0,1% ist keine Fluoreszenz im Vergleich zum oberen Stabteil mehr wahrzunehmen, wie durch Eichung mit einer Lösung von Kaliumnitrit unter Verwendung von parallelem Licht festgestellt wurde, deren Lichtauslöschung für 366 m μ durch v. Halban und Eisenbrand für diese Zwecke genügend genau gemessen wurde¹³⁾.

Nun ist die Konzentration einer Lösung mit ihrer Lichtauslöschung bekanntlich so verknüpft, daß

$$\lg J_0/J = \varepsilon \cdot c \cdot d, \text{ wobei}$$

J_0 = der Intensität des eingestrahnten Lichts,
 J = der Intensität des austretenden Lichts

ist. Ferner ist ε eine von Stoff zu Stoff wechselnde charakteristische Konstante, die man als molaren Extinktionskoeffizienten bezeichnet, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Molen/Liter, d die Dicke der durchstrahlten Schicht in Zentimeter.

Bei einer Schwächung des Lichts auf 1% des eingestrahnten, wo der untere Stabteil schon beträchtlich weniger fluoresziert als der obere, ist für eine Konzentration c_1

$$J_0/J = 100/1, \lg J_0/J = 2 = \varepsilon \cdot c_1 \cdot d, \text{ I.}$$

und bei einer Schwächung auf 0,1% des eingestrahnten Lichts ist für eine Konzentration c_2

$$J_0/J = 100/0,1, \lg J_0/J = 3 = \varepsilon \cdot c_2 \cdot d, \text{ II.}$$

Die letztangeführte Lichtschwächung entspricht der beginnenden völligen Verdunklung (s. oben), die man bei der praktischen Ausführung der Bestimmung ermittelt. Von dieser ist die Lichtschwächung auf 1% des eingestrahnten noch gut zu unterscheiden, indem jetzt der untere Teil des Stabes schon sehr schwache Fluoreszenz zeigt. Setzt man diese gut bemerkbaren Unterschiede gleich der maximalen Unsicherheit, so erhält man aus I und II $\frac{c_2 - c_1}{c_1} = \frac{1}{3} = 33\%$; die Bestimmung ist mit einer Unsicherheit von höchstens dieser Größe behaftet.

Diese Eichung gilt für parallel gerichtetes Licht. Ist das Lichtbündel, das die Lösung durchsetzt, nicht parallel, so ist die Dicke der durchstrahlten Schicht nicht mehr eindeutig definiert. Man findet jedoch durch eine einfache geometrische Betrachtung, daß bei Reagens-

gläsern und runden Flaschen die Schichtdicke für alle in wagerechter Richtung verlaufenden Strahlen, die in beliebigen Winkeln zueinander auf den in die Lösung tauchenden Teil des Fluoreszenzstabes auftreffen, nahezu gleich und somit genügend genau festgestellt ist. Der Fluoreszenzstab muß natürlich genau durch den Mittelpunkt des durch den Gefäßdurchmesser gegebenen Kreises hindurchgehen. Die Schichtdicke ist dann gleich dem Kreisradius, wenn der Fluoreszenzstab genügend dünn ist.

Die Divergenz der Strahlen in der senkrechten Ebene spielt unabhängig von der Form des Gefäßes als Fehlerquelle fast keine Rolle, da beim Vergleich der beiden Fluoreszenzabteile nur die zwei sehr schmalen, unmittelbar aneinandergrenzenden Stabteile über und unter der Flüssigkeitsoberfläche verglichen werden. In diesen schmalen Zonen ist die senkrechte Divergenz der sie durchsetzenden Lichtstrahlen so gering, daß man sie vernachlässigen kann. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, warum gerade Fluoreszenzstäbe und nicht etwa fluoreszierende Schirme für einfache Untersuchungen besonders zu empfehlen sind.

Muß man mit der Untersuchungsflüssigkeit sparen, so daß sich die Anwendung länglicher Tröge zur Aufnahme der absorbierenden Flüssigkeit nicht umgehen läßt, so ist eine Geradrichtung des Lichts durch Linsen oder wenigstens die Vorschaltung einer Blende, die das Licht nur von der der Lichtquelle zugewandten Trogseite eintreten läßt, unbedingt erforderlich.

Die Bestimmung von Nitrit.

Bereits früher¹⁴⁾ wurde gezeigt, daß man Nitrit mit Hilfe seiner Absorptionsbande bei 366 m μ identifizieren und quantitativ bestimmen kann. Die Eindeutigkeit der qualitativen Probe nach dem beschriebenen Verfahren ist zwar insofern geringer, als die bei dem spektrographischen Verfahren¹⁵⁾, als die Identität eines Stoffes erst durch die Kenntnis der Lichtabsorption bei mindestens zwei Wellenlängen exakt bewiesen wird. Demgegenüber ist aber zu beachten, daß Lichtabsorption bei etwa 366 m μ in der Größenordnung, wie sie hier in Frage kommt, unter allen im sichtbaren Spektralgebiet farblosen anorganischen Anionen eine seltene und spezifische Eigenschaft ist¹⁴⁾ und außer dem Nitrit nur noch (allerdings analytisch kaum verwendbar) dem Sulfition zukommt.

Eine Konzentration von etwa 1 g Kaliumnitrit in 100 ccm (etwa 0,12 n) läßt sich leicht mit Hilfe des Fluoreszenzstabes in weithalsigem Reagensglas qualitativ und mit der oben angegebenen Genauigkeit auch quantitativ bestimmen. Steht nur eine Schichtdicke zur Verfügung, so muß man verschiedene Verdünnungen der zu untersuchenden Lösung herstellen und die Konzentration, die gerade vollständige Lichtauslöschung bewirkt, durch Eingabeln ermitteln, ein Fall, wie er wohl in der Praxis meistens gegeben sein dürfte. Durch Vergrößerung der Schichtdicke mit einer billigen Glas-küvette (s. oben) von 10 cm Schichtdicke kann man bis zu 0,1 g in 100 ccm Kaliumnitrit, d. h. etwa 0,012 Mol./Liter NO $_2^-$ nachweisen.

Es wurde schon an früherer Stelle darauf hingewiesen, daß auch ein großer Überschuß anderer Anionen (außer Sulfit-Ion) den Nachweis nicht stört, was für die

¹⁴⁾ J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. 72, 672 [1927].

¹⁵⁾ G. Scheibe, l. c. Mit einer solchen spektrographischen Anordnung kann man die Bestimmung ziemlich rasch qualitativ und mit einer Unsicherheit von kaum 2% auch zugleich quantitativ ausführen. Wo also ein solcher Spektrograph vorhanden ist, ist seine Anwendung für den Nachweis das Gegebene,

¹²⁾ F. Weigert, l. c., S. 133.

¹³⁾ H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Ztschr. physikal. Chem. 132, 401 [1928].

Analyse des Natriumcarbonatauszuges bei qualitativen Bestimmungen und für die quantitative Untersuchung von Salzgemischen eine gewisse Bedeutung haben kann. Wenn schon der spektrographische Nitritnachweis an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig ließ, so steht doch seiner allgemeineren Anwendung hindernd im Weg, daß zur Ausführung ein Spektralapparat und eine gewisse Vertrautheit mit spektralanalytischen Methoden nötig sind. Mit Hilfe des Fluoreszenzstabes ist dieser Nitritnachweis nun leichter zugänglich geworden. Die Unsicherheit der quantitativen Bestimmung (s. oben) läßt sich noch weiter verkleinern, wenn man mit Vergleichslösungen arbeitet, d. h. so, daß man zwei Fluoreszenzstäbe verwendet, von denen der eine in die Vergleichslösung, der andere in die zu untersuchende Lösung taucht, und wenn man weiter mit Hilfe einiger einfacher Prismen oder einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie am Kopfe jedes Kolorimeters sich befindet, die beiden in die Lösung tauchenden Stabteile auf direkt aneinander grenzende Vergleichfelder bringt. Es wurde so in einer vorläufig zusammengestellten Apparatur ohne weiteres eine colorimetrische Genauigkeit erreicht. An späterer Stelle soll eine handliche, auf diesem Prinzip beruhende Apparatur beschrieben werden.

Ist der Nitritnachweis von brauchbarer Empfindlichkeit, so zeigt er immer noch nicht ganz die Möglichkeiten, die durch Anwendung der beschriebenen Ultraviolettcolorimetrie gegeben sind. Diese werden besser gezeigt an dem jetzt mitzuteilenden Nachweis eines Alkaloids, der für die forensische Analyse in Betracht kommt.

Die Bestimmung des Alkaloids Colchicin.

Unter den Alkaloiden, die nicht oder nur schwach fluorescieren, zeichnet sich das Colchicin durch seine starke Lichtabsorption der Quecksilberlinie $366\text{ }\mu$ aus¹⁶⁾. Diese Eigenschaft ist unter den Alkaloiden ähnlich selten, wie die analoge von Nitrit unter den anorganischen Anionen, wie durch Untersuchung einer ganzen Reihe von Alkaloiden festgestellt werden konnte. An anderer Stelle wird dieser Nachweis in seiner Bedeutung für die forensische Analyse ausführlich behandelt werden, hier interessiert nur das analytisch Wichtige. Infolge seiner eben erwähnten, stark spezifischen Lichtabsorption kann man Colchicin mit dem Fluoreszenzstab qualitativ und quantitativ bis zu Verdünnungen von 1 : 100 000 in etwa 1 cm Schichtdicke und mit einer etwa 10 cm langen Küvette bis zu Verdünnungen 1 : 1 000 000 nachweisen, und zwar sowohl in völlig neutraler, als auch in saurer und alkalischer Lösung, wenn die letzteren Lösungen nicht zu lange stehen. Denn eigenartiger Weise bestehen in der Lichtabsorption der Linie $366\text{ m}\mu$ im Gegensatz zum sichtbaren Gebiet zwischen sauren, neutralen und alkalischen Lösungen nur geringe Unterschiede. (Die Tatsache, daß in einem Spektralgebiet zwischen sauren, neutralen und alkalischen Lösungen eines Stoffes große, in einem anderen kaum Unterschiede bestehen¹⁷⁾, ist typisch und kann wie hier, so auch in vielen anderen Fällen nutzbringend zu analytischen Untersuchungen verwendet werden.) Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf neutrale Lösungen.

¹⁶⁾ Über den spektrographischen Nachweis von Alkaloiden überhaupt, dessen große Bedeutung schon von Zanger, V. Ger. Med. 3 F 43 II, Suppl. Heft 1 [1912], erkannt wurde, vgl. H. Fischer, Dissert. Zürich 1925, referiert bei J. Eisenbrand, Pharmaz. Ztg. 71, 716 [1926].

¹⁷⁾ Vgl. z. B. Landolt Börnstein, Bd. II, sowie Ergänzungsband; ferner v. Halban u. Eisenbrand, Ztschr. physikal. Chem. 132, 401 [1928].

Der quantitative Nachweis wird in gleicher Weise wie bei Nitrit geführt.

Mit Vergleichslösung gelangt man wieder bis zu colorimetrischer Genauigkeit. Folgende Alkaloide und andere Arzneistoffe stören den Nachweis nicht, wenn er in Lösungen, die nahezu neutral sind ($pH = 6-8$), ausgeführt wird, selbst wenn sie in bis zu hundertfacher Menge anwesend sind:

Atropin, Codein, Coffein, Morphin, Novokain, Pilocarpin, Physostigmin, Strychnin, Brucin, Scopolamin, Veratrin, Yohimbin, ferner Antipyrin, Pyramidon, Veronal.

Spätere Untersuchungen mit Stoffen, die augenblicklich nicht zur Verfügung stehen, werden jedenfalls die Zahl der nicht störenden Stoffe noch vermehren.

Die Verwendung von Lösungen, die nahezu neutral sind, bietet den Vorteil, daß das Colchicin keinerlei Zersetzung erleidet und nach beendeter Bestimmung ohne jeden Verlust weiter verwendet werden kann.

Bei 10 ccm Lösungsmittel und 10 cm Schichtdicke ist noch 1 g Colchicin in 1 000 000 ccm Wasser nachzuweisen, d. h. eine absolute Colchicin-Menge von 0,01 mg. Bei passender Dimensionierung von Fluoreszenzstab (Capillare) und Küvette kann man mit 1–2 ccm Lösung auskommen, die nachzuweisende absolute Menge Colchicin geht noch auf ein Fünftel bis ein Zehntel der eben genannten herunter und beträgt dann also 0,001 bis 0,002 mg.

Demgegenüber können mit der Colchicinreaktion nach Zeisel noch etwa 2–5 mg erkannt werden.

Mit der Gelbfärbung durch Säurezusatz erkennt man in großen Schichtdicken noch etwa 0,1 mg in 10 ccm Lösung, geringere Lösungsmengen kann man kaum verwenden. Außerdem ist gegenüber so schwachen Gelbfärbungen, wie sie diese Verdünnung des Colchicins zeigt, Vorsicht geboten, da im allgemeinen derartig schwache Gelbfärbungen wenig charakteristisch sind.

Die Grenze der letalen Wirkung des Colchicins auf weiße Mäuse und auf Frösche liegt bei etwa 0,1 mg.

Der hier mitgeteilte Nachweis gestattet also um 1–2 Zehnerpotenzen geringere Absolutmengen des Giftes zu erkennen als die bisherigen Nachweise.

Immerhin ist auch hier gegenüber der Spezifität des Nachweises einige Vorsicht geboten, denn wenn auch unter den bei Vergiftungen hauptsächlich vorkommenden nicht oder nur schwach fluoreszierenden Alkaloiden keines in diesen Konzentrationen merklich Licht absorbiert, so kann man doch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß seltenere Alkaloide, die hier zunächst nicht zur Verfügung standen, sich ähnlich wie Colchicin in ihrer Lichtauslöschung verhalten¹⁸⁾.

Die hier dargestellte Verwendungsmöglichkeit fluoreszierender Stäbe ist nicht die einzige.

Eine weitere Anwendung wäre z. B. die zu Titrationen:

Das Auftreten oder Verschwinden der Fluoreszenz an dem in die Lösung tauchenden Stabteil dient als Indikator für den Endpunkt einer Titration und zwar so, daß ein Farbumschlag in der zu titrierenden Lösung, sei es nun im Ultraviolett oder im Sichtbaren durch Fluoreszenzveränderungen des unteren Stabteiles angezeigt wird.

Geeignet für solche Versuche ist folgende Anordnung:

Der Fluoreszenzstab wird in der mittleren Öffnung einer kleinen Wulffschen Flasche so befestigt, daß er

¹⁸⁾ Man begnügt sich übrigens bei qualitativen Nachweisen ja allgemein, ganz besonders aber in der Toxikologie, nie mit einer einzigen Eigenschaft oder Reaktion zur Identifizierung.

bis auf den Boden der Flasche reicht. Nun gibt man die zu titrierende Lösung in die Flasche und läßt dann durch eine ihrer seitlichen Öffnungen die Titrierflüssigkeit zu der zu titrierenden Lösung fließen, bis der in die Flüssigkeit tauchende Stabteil dunkler wird als der herausragende, oder diesem an Helligkeit gleich wird. Versuche darüber, die vielleicht für die Titration mancher gefärbten Lösung sowie für die Verfeinerung bekannter Titrationsmethoden Bedeutung haben könnten, sind im Gange.

Schließlich könnte man solche Titrationen so ausführen, daß man den fluoreszierenden Stoff nicht mehr in einem Glasrohr (Fluoreszenzstab) von der zu titrierenden Flüssigkeit isoliert, sondern ihn direkt zusetzt. Er würde dann in diesem Falle die Rolle eines nicht mit den Lösungsmittelbestandteilen reagierenden Fluoreszenzindikators zu spielen haben¹⁹⁾. Was vorher mit Hilfe des Glasstabes erreicht wurde, wäre jetzt mit Hilfe von Vignetten anzustreben, die Beschränkung der

¹⁹⁾ Vgl. dagegen die ganz den Farbindikatoren analogen Fluoreszenzindikatore; siehe R. Robl*, B. 59, S. 1725 [1926]. R. Melitt u. M. A. Bischoff, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1616 [1926]. P. W. Danckwortt*, Lumineszenz-Analyse, Leipzig 1928. J. Eisenbrand*, Pharmaz. Ztg. 74, 249 [1929]. J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 56 [1928]. (Der Stern bedeutet: Dort auch Angaben über ältere Literatur.)

Zur Hochvakuummessung.

Ein praktischer Hinweis.

Von Dr. Friedrich Halle, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Folgende Zeilen haben den Zweck, den Laboratoriumschemiker auf eine Hochvakuummessung hinzuweisen, die das „Kathodenlicht“ vorteilhaft ersetzt, das heute noch statt genauer Manometer vielfach benutzt wird, wo es wie bei vielen chemischen Versuchsanordnungen nicht auf genaueste Messung ankommt oder diese gar nicht möglich ist.

Die Leuchtentladungen im Felde eines Tesla-Transformators werden vom Röntgenphysiker zur Abschätzung hoher Vacua längst benutzt, dem Chemiker ist die praktische Verwendung kaum bekannt. Durch die moderne Hochfrequenztherapie kommen handliche Tesla-Transformatoren in Form sogenannter Hochfrequenzapparate in großer Zahl auf den Markt¹⁾ und bieten gegenüber einer Kathodenlichteinrichtung folgende Vorteile:

1. Ein solcher Apparat ist an jede Lichtleitung anzuschließen, sofort betriebsfertig und bedeutend billiger als ein Kathodenrohr mit Induktor und Akkumulator.

2. Man braucht keine Elektroden in die Hochvakuumapparatur einzuschmelzen oder einzuführen. Beim Annähern resp. Berühren der Glaswand von außen mit dem freien, als Stab ausgebildeten Pol des Transformators sucht sich der Strom elektodenlos seinen Weg durch das Vakuum nach der Erde (die Apparatur ist praktisch stets geerdet, schon durch die Pumpe) und erfüllt den Rezipienten mit den bekannten Leuchterscheinungen, ähnlich denen im Geißlerrohr, die bei bestimmten Unterdrücken bestimmte empirisch festgestellte Färbungen annehmen bis zur Fluoreszenz der Glaswand, und die schließlich unter 10⁻⁴ mm ganz erlöschen.

3. Der freibewegliche Pol des Hochfrequenzapparates kann ohne weiteres an jede Stelle des evakuierten Gefäßes herangebracht werden, und man hat somit an jeder Stelle sofort einen innerhalb der Größenordnung genauen Maßstab für den Druck, z. B. auch in einem Destillationskolben, vor und hinter einer Kühlung. In diesen Fällen sieht man auch sofort, wann eine Destillation einsetzt und aufhört, ob in den Kühlvorlagen etwas kondensiert wird oder nicht usw. Mit dem Kathodenlicht und selbst mit den genauesten Unterdruckmanometern nach MacLeod oder Woodrow mißt man das Vakuum

Beobachtung auf ein abgegrenztes mittleres Stück der Lösung. Denn während etwa in der Mitte der Lösung die Fluoreszenz nach den vorhergegangenen Betrachtungen in sehr scharfem Umschlag durch den lichtabsorbierenden Stoff beseitigt werden kann, bleibt ein wenn auch sehr schmaler Fluoreszenzstreifen am Rande der Lösung oder an deren Oberfläche zurück, der erst erheblich später verschwindet, so den Umschlag verwischt und besonders bei stark fluoreszierenden Stoffen stört. Dies ist selbstverständlich, denn die Absorption ist ja eine Funktion der Schichtdicke (siehe oben²⁰⁾). An Stelle des Fluoreszenzstabes kann man auch fluoreszierende Schirme verwenden, die man auf verschiedene Weise herstellen kann. Bei Verwendung solcher Schirme ist aber, wie schon oben angedeutet wurde, die Anwendung paralleler Lichtstrahlen unerlässlich. Außerdem kann man dann keine runden Gefäße verwenden, nicht nur, weil die Schichtdicke ungenügend definiert ist, sondern, weil auch die Linsenwirkung dieser Gefäße sich unangenehm bemerkbar macht. Für einfache Versuche empfiehlt es sich jedenfalls, die Verwendung fluoreszierender Stäbe, die in die Lösung eintauchen, vorzuziehen. [A. 51.]

²⁰⁾ Gegenüber der Verwendung fluoreszierender Stäbe, die im Gegensatz dazu in die Lösung keinen neuen Stoff hineinbringen, dürfte das Verfahren aber kaum einen Vorteil bieten.

nur an der einen Stelle, meist noch im Nebenzweig, während der Druck an anderen Stellen, gerade bei chemischen Hochvakuumarbeiten, meist ein anderer ist und sich während der Meßdauer auch wieder ändern kann.

Für die Angaben des Druckes bei Siedepunkten im Vakuum ist die Stelle der Druckmessung ganz besonders wichtig, da praktisch immer Strömungen vorhanden sind, über die man sich eigentlich nur mit diesen Teslaleuchtentladungen ein Bild machen kann. Eine Messung im Nebenzweig entspricht nicht den wirklichen Druckverhältnissen im Kolben.

4. Ein Auftreten von Gasen, sei es durch Undichtigkeit, sei es durch Verdampfung oder Zersetzung einer Substanz, wird leicht sofort erkannt und die betreffende Stelle gefunden.

Zum Schluß sei vermerkt, daß diese Methode schon in dieser Zeitschrift nebenbei erwähnt wurde in einem Artikel „über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium, II. Bemerkungen zur Vakuumtechnik“ von Dr. Kurt Peters²⁾ und in dem dort zitierten Buche von Dushman. Die gerade für den Chemiker bei Vakuumarbeiten außerordentlich praktische Nutzenanwendung des Hochfrequenzapparates ist nirgends betont.

Zu: „Der chemische Feuerschutz“

von A. Eichengrün*).

Von Dr. St. Reiner.

Es sei mir gestattet, zu obigem sehr wertvollen Beitrag von A. Eichengrün nachstehende Bemerkungen zu machen.

Anläßlich einer Sonderaufgabe habe ich mich vor Jahren sehr eingehend mit der Frage der chemischen Feuerschutzstoffe beschäftigt. Es handelte sich um das Unbrennbarmachen von Papphüllen für die Herstellung von Elektrozündern, wie sie der Bergbau in großen Mengen verbraucht. Bekanntlich werden die Elektrozünder, die aus dem Zündkopf und der papierisolierten Zuleitung bestehen, in einer Papphülle mit Schwefel befestigt. Da die Schwefelausgußmasse nach dem Verschießen infolge der entwickelten Wärme sich entzündet und dadurch das Gefahrmoment für Schlagwetterexplosionen erhöht, wurde von der zuständigen Bergbauversuchsstrecke die Frage der Unbrennbarmachung des Gesamtzünders angeschnitten. Es muß eingestanden werden, daß die Lösung dieser Frage den einschlägigen Werken manche Schwierigkeiten bereitet hat. Hieß es doch, zunächst die Papierisolation der Zuleitung, die früher nur mit gewöhnlichem, brennbarem Wachs

¹⁾ Wir verwendeten einen Apparat der Fa. Preßler, Leipzig. Preis 30,— M.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 512 [1928].

*) Ebenda 42, 214 [1929].