

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 elektrodienlos 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 Papphülsen 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 Papphülse 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].