

über Polyporus vaporarius zu 0,22—0,29 kg/m³ Kiefernholz. Es ist damit erwiesen, daß durch die Umwandlung des wasserlöslichen Imprägniermittels innerhalb des Holzes keine Minderung seiner fungiziden Wirkung hervorgerufen wird.

Der Eisenangriff der wässerigen Lösungen von Thanalith U wurde innerhalb des Konzentrationsbereichs von 1—6% an Siemens-Martin-Flußeisen bei Zimmertemperatur und bei 80° C geprüft; diese Versuche ergaben die völlige Korrosionsfreiheit des Salzgemisches gegenüber dem geprüften Material. Wie schon oben erwähnt, entstehen weder bei der Handhabung des neuen Imprägniersalzes in fester Form noch in Form seiner wässerigen Lösungen irgendwelche Schwierigkeiten. Das Thanalith U unterscheidet sich in dieser Hinsicht also in keiner Weise von den bisher verwendeten Imprägniersalzen, wie z. B. Triolith, Basilit usw.

Es könnte zunächst vielleicht vorteilhaft erscheinen, ein Verfahren der Tränkung mit schwerauslaubbaren Salzgemischen so weit auszubauen, daß schließlich die möglichst 100%ige Unauslaugbarkeit des verwendeten Tränkstoffes erreicht wird. Es ist jedoch fraglich, ob ein solches Vorgehen für die Zwecke der Holzkonservierung als günstig zu bezeichnen ist. Es würde die quantitative Umsetzung der in das Holz eingeführten Tränkstoffe in unauslaugbare Verbindungen voraussetzen, gleichgültig, ob diese Überführung auf physikalischem Wege (z. B. Adsorption) oder chemischem Wege (z. B. Fällung) vor sich geht. Abgesehen von dieser schon recht schwer zu erfüllenden Forderung müßte aber der so umgewandelte Tränkstoff in Wasser vollkommen unlöslich geworden sein. Diese Forderung ist mit anorganischen Salzen, wie sie in derartigen Gemischen vorliegen, kaum zu erfüllen. Man wird deshalb bei einer derartig intensiven Auslaugung, wie sie bei der hier ausgeführten Arbeitsweise (30tägige Auslaugung auf der Schüttelmaschine mit täg-

lich zweimaligem Wasserwechsel) erfolgt ist, wohl immer mit einem mehr oder weniger großen Verlust an Tränkstoff zu rechnen haben. Für die Beurteilung der Güte eines solchen Verfahrens wird es ausschlaggebend sein, ob man bei Verwendung des Tränkstoffs in der vom Hersteller angegebenen Konzentration ein imprägniertes Holzmaterial erhalten kann, das auch bei stärkster Beanspruchung durch Auslaugung imstande ist, kräftige Angriffe von Holzzerstörern abzuwehren.

Wird die Lösung dieser Aufgabe von mehreren Verfahren erreicht, so werden diese daraufhin geprüft werden müssen, welches von ihnen das oben gekennzeichnete Ziel am einfachsten und sichersten sowie in wirtschaftlichster Weise erreicht. Es wäre dagegen abwegig, einen Vergleich solcher Verfahren derart durchzuführen, daß man der Höhe des Auslaugeverlustes von vornherein die ausschlaggebende Rolle zugesteht und dafür andere Unzuträglichkeiten in Kauf nimmt, die die Verwendbarkeit eines solchen Verfahrens in der Praxis gefährden.

Im Hinblick auf diese Sachlage ist davon abgesehen worden, die Zusammensetzung des Imprägniersalzes Thanalith U nur nach dem Gesichtspunkt der möglichst hoch getriebenen Unauslaugbarkeit vorzunehmen, wozu durchaus die Möglichkeit vorlag.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es werden die Ergebnisse der Prüfung einiger Imprägnierverfahren besprochen, die die Imprägnierung von Holz mit schwerauslaubbaren Salzgemischen bezo gen. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse eigener Arbeiten mitgeteilt, die zur Schaffung eines neuen Salzgemisches geführt haben, das die Anforderung der Schwerauslaugbarkeit und hohen fungiziden Wirksamkeit erfüllt, ohne irgendwelche Komplikationen in seiner technischen Handhabung zu zeigen. [A.102.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bemerkungen zur Verwendung von Elektronenröhren für Gleichspannungsmessungen.

Von Prof. Dr.-Ing. FRIEDRICH MÜLLER, Dresden,

Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 12. Juni 1931.)

Inhalt: Die Verwendung der Elektronenröhre zur Messung kleiner Gleichspannungen wird kritisch besprochen und die Grenze ihrer Anwendungsmöglichkeit diskutiert. Insbesondere wird gezeigt, daß bei Messungen von Elementen mit sehr hohen inneren Widerständen bereits sehr kleine Gitterströme das Meßresultat erheblich falschen können, und daß von einer bestimmten Grenze des Widerstandes ab Messungen mit normaler Schaltung und Isolation überhaupt unmöglich sind. Einige Hinweise für die Konstruktion von Röhrenapparaturen für solche spezielle Fälle werden gegeben.

Die Tatsache, daß die Elektronenröhre ein ideales Stromspannungsrelais darstellt, und ihr Vorzug, daß sie praktisch trägeheitslos auf ein zwischen Heizfaden und Gitter angelegtes Steuerpotential anspricht, hat mit Recht dazu geführt, sie zur möglichst elektrostatischen Messung von elektromotorischen Kräften zu verwenden. Zahlreiche Arbeiten sind in den letzten Jahren auf diesem Gebiete veröffentlicht worden, und in der jüngsten Zeit befassen sich die verschiedensten Firmen mit dem Bau von „Röhrenvoltmetern“.

Es ist ganz zweifellos, daß der weitere Ausbau dieser Bestrebungen eine große Zukunft hat. Andererseits erscheint es eben aus diesem Grunde dringend notwendig, sich kritisch darüber klar zu werden, für welche Fälle die Einführung der Elektronenröhre in diese Meßtechnik tatsächlich einen Vorteil gegenüber den bisherigen Methoden bedeutet, und vor allem Klarheit darüber zu schaffen, in welchen Fällen man auch sehr kleine

Gitterströme vernachlässigen und damit den Aufbau der Apparatur wesentlich einfacher gestalten kann, bzw. in welchen Fällen dies nicht möglich ist.

Die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten, welche das „Röhrenvoltmeter“ in erster Linie für die pH-Messungen und die elektrometrische Maßanalyse verwenden¹⁾, erwähnen als besonderen Vorzug dieser Apparatur, daß die unbekannten Spannungen ohne Stromentnahme, ohne teure Anzeigegeräte und ohne umständliche Kompensation gemessen werden können.

Das Prinzip aller verwendeten Schaltungen ist im allgemeinen das gleiche (s. Abb. 1): die zu messende unbekannte Spannung E_x wird, evtl. zusammen mit einer festen Gittervorspannung, zwischen Kathode und Gitter der Röhre gelegt, wodurch der Anodenstrom eine proportionale Änderung erfährt. Durch Kompensation des letzteren — z. B. mit Hilfe der Heizbatterie — wird

zur Erhöhung der Empfindlichkeit die Vorbelastung des Meßinstrumentes durch den Anodenstrom beseitigt und die ganze Skala zur Messung ausgenützt. Hier zeigt sich zunächst, daß man entweder zwei Meßinstrumente mit

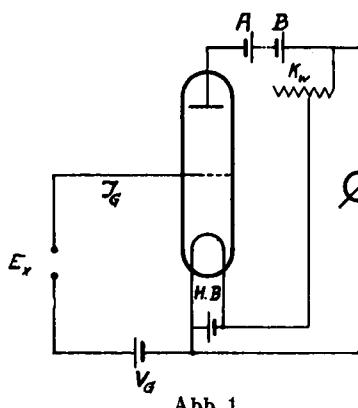


Abb. 1.

verschiedener Stromempfindlichkeit oder ein Instrument mit verschiedenen Meßbereichen haben muß. Denn da einerseits bei den normalen Röhren und Betriebsbedingungen der Anodenstrom in der Größenordnung einiger Millianampere liegt (und zur Vermeidung zufälliger Überlastung des Instrumentes zunächst

einmal ohne Kompensation abgelesen werden sollte), und andererseits nach erfolgter Kompensation zur Erzielung einer Meßgenauigkeit von 1 mV ein Teilstrich des Instrumentes möglichst 1 μA oder darunter (s. die entsprechenden Kurven von Berlin, bzw. Hahn¹⁾) anzeigen sollte, lassen sich beide Forderungen auf einer Skala nicht vereinigen. Auch wenn man immer von vornherein kompensiert, so würde man auf einem Instrument selbst mit einer 200teiligen Skala im Höchtfalle Spannungen von 0,2 bis 0,4 V einwandfrei ablesen können, wenn man nicht für größere Spannungen (Hahn l. c.) eine passende von einem Gefäßdraht abgezweigte Gegenspannung zwischenschaltet, worunter natürlich die Einfachheit des apparativen Aufbaues leidet.

Sieht man einmal von diesen Erwägungen ab, so besitzt die von den genannten Autoren gewählte direkte Ausschlagsmethode die großen Vorteile, daß man schnell sich ändernde Potentialwerte direkt bestimmen und gegebenenfalls auch automatisch registrieren kann. Allerdings muß mit Hilfe bekannter Spannungen eine Eichung vorausgehen und die Gewähr vorhanden sein, daß die Ausschläge am Anodenstrominstrument tatsächlich über den gewählten Bereich der angelegten Spannung proportional sind und proportional bleiben, und daß keine Nullpunktsschwankungen auftreten.

Wenn wir jetzt die gleich zu erörternde Frage der Stromentnahme aus der zu messenden Zelle durch etwaige fließende Gitterströme zunächst zurückstellen, so bieten die vorgeschlagenen Apparaturen für bestimmte Anwendungsgebiete tatsächlich einen Vorzug vor den üblichen Kompensationsmethoden, obwohl meines Erachtens die „umständliche Handhabung“ der letzteren zu schwarz gemalt wird. Man muß demgegenüber immerhin bedenken, daß auch für ein einfaches „Röhrenvoltmeter“ Anoden-, Heiz-, evtl. Gitterbatterie, Kompressionswiderstand, die Röhre und das Anzeigegerät notwendig sind, und sich daran erinnern, daß auch nach der normalen Poggendorffschen Schaltung der Aufbau der Apparatur keinen großen Aufwand verursacht, zumal wenn man für viele Zwecke der elektrometrischen Maßanalyse vereinfachte Schaltungen (z. B. nach E. Müller²⁾, Hahn³⁾ u. a.) verwenden kann. Moderne Kompensationsapparate (Potentiometer) — heute allerdings noch relativ teuer — gestatten die Messung elektromotorischer Kräfte mit wenigen Handgriffen in kürzester Zeit. Die frühzeitige Entwicklung und intensive Durchbildung der angelsächsischen Potentiometerindustrie (Leeds und Northrup, Cambridge Instr. Co.) scheint zum Teil mit der Grund dafür zu sein, daß in der angelsächsischen Literatur der letzten Jahre Röhren-

apparaturen für einfache Potentialmessungen fast nicht beschrieben worden sind, sondern nur Röhrenpotentiometer für weiter unten zu besprechende Sonderzwecke.

Wie verhält es sich nun mit der Stromentnahme aus dem zu messenden Element? Eine „stromlose“ Messung ist nur möglich, wenn der Gitterstrom I_G gleich Null oder so klein ist, daß darunter die Meßgenauigkeit nicht leidet, sei es durch Polarisation infolge geringer Kapazität der Elektroden, sei es durch Spannungsabfall an einem hohen inneren Widerstand der Zelle. Ich habe gerade auf diesen Punkt kürzlich⁴⁾ nachdrücklich hingewiesen und die Wichtigkeit der einwandfreien Berücksichtigung der im Gitterstromkreis herrschenden Verhältnisse betont⁵⁾.

Bekanntlich setzt sich der gesamte Gitterstrom I_G zusammen aus dem Elektronengitterstrom I_{G1} , dem Ionengitterstrom I_{G2} und dem Isolations-(„Leck“-)Strom I_{G3} (bedingt durch mangelhafte Isolation von Sockel und Zuleitung zwischen Gitter und Kathode und auch zwischen Gitter und Anode). Das Beispiel der diese Verhältnisse veranschaulichenden Abb. 2 zeigt, daß bei einer negativen Gittervorspannung von 1,5 V zwar der Elektronengitterstrom Null ist, nicht aber der Ionengitterstrom. Dieser Ionengitterstrom, welcher seine Ursache hat in der Bildung positiver Ionen aus den vorhandenen Gasresten infolge Stoßionisation durch die Elektronen, wird offenbar abhängig sein von der Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle, d. h. von der Güte des Röhrenvakums und der Größe des Anodenstroms. Wegen der Abhängigkeit des letzteren von der Anodenspannung E_A und der Gittervorspannung E_G ist offenbar der Ionengitterstrom I_{G+} eine Funktion dieser beiden Größen, also

$$I_{G+} = f(E_G, E_A)$$

Die Tatsache, daß bei einer bestimmten Gittervorspannung der Elektronengitterstrom gleich Null wird, belegt, wie aus Abb. 2 ohne weiteres zu ersehen ist, in keiner Weise zu dem Schluß, daß nun praktisch kein Gitterstrom mehr fließt, wie dies auch Hahn⁶⁾ hervorhebt. Man muß sich unbedingt sichern, daß auch der Ionengitterstrom in dem angewandten Meßbereich keine das Meßresultat fälschenden Beträge annimmt. Da die Elektronenröhren selbst

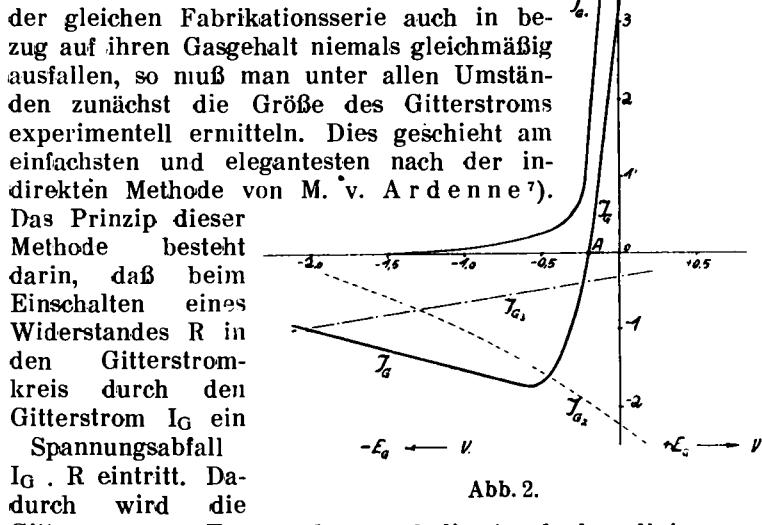


Abb. 2.

Spannungsabfall $I_G \cdot R$ eintritt. Dadurch wird die Gitterspannung E_G geändert, und die Anodenkenntlinie verzerrt. Fließt kein Anodenstrom, so kann kein Spannungsabfall eintreten, d. h. die Anodenstromcharakteristik muß mit und ohne Gitterwiderstand die gleiche sein.

Abb. 3 zeigt eine solche Bestimmung des Gitterstroms mit einer neuen Röhre RE 134; die obere Kurvenschar

bei einer Anodenspannung von 84 V und einer Heizspannung von 4 V, die untere Kurvenschar bei entsprechenden Werten von 40 V bzw. 3,15 V, also unter Betriebsbedingungen, wie sie in den zitierten Veröffentlichungen von Berl und von Hahn vorgeschlagen werden. Die Kurven I bzw. I' sind ohne Gitterwiderstand, die Kurven II bzw. II' mit $R = 5 \cdot 10^6 \Omega$, die Kurven III bzw. III' mit $R = 4 \cdot 10^8 \Omega$ aufgenommen worden.

Aus diesen Kurven geht sofort hervor, daß sich bereits an einem Gitterwiderstand von $5 M\Omega$ ein Spannungsabfall zeigt, der sich durch eine Verzerrung der Anodenstromkennlinie ausprägt; wesentlich deutlicher noch bei $10^8 \Omega$, wobei diese letztere Kurve mehr

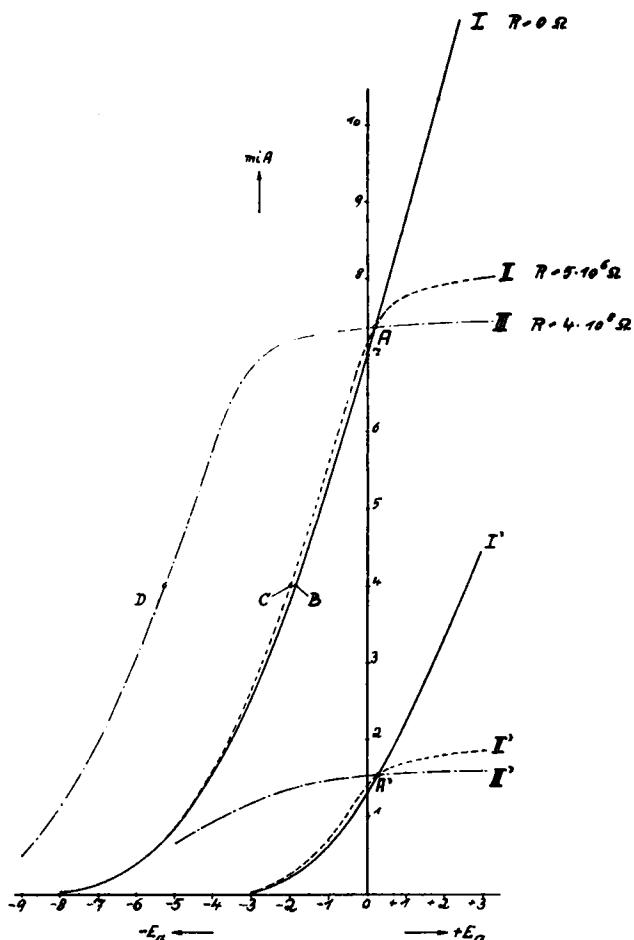


Abb. 3.

qualitativen Charakter trägt, weil der Gitterwiderstand bereits in die Größenordnung der Sockelisolation der RE 134 fällt. Man erkennt, daß von Beginn der Kurven an links unten bis zum Punkt A der Ionengitterstrom überwiegt, von A an der Elektronengitterstrom. Die horizontale Entfernung zwischen den Punkten B und C bzw. B und D bedeutet offenbar den Spannungsabfall, den der Gitterstrom I_G an den jeweiligen Gitterwiderständen erleidet, weil bei sonst ungeänderten Verhältnissen der gleiche Anodenstrom immer bei derselben Gitterspannung fließen muß. Diesen Spannungsabfall ΔE_G kann man entweder graphisch aus der aufgenommenen Kurve entnehmen oder genauer dadurch, daß man in der üblichen Kennlinienschaltung bei der Aufnahme der Charakteristik mit eingeschaltetem Gitterwiderstand den Anodenstrom mit Hilfe eines Potentiometers vom Punkte C bzw. D wieder auf den ohne Gitterwiderstand erhaltenen Wert B bringt und die dazu notwendige Spannungsdifferenz BC bzw. BD am Voltmeter des Potentiometers abliest. Da

$$\Delta E_G = I_G \cdot R$$

so ergibt sich der gesuchte Gitterstrom zu

$$I_G = \frac{\Delta E_G}{R}$$

Wendet man diese Formel auf die Kurven der Abb. 3 an, so ergibt sich beispielsweise aus dem Spannungsabfall BC:

$$I_G = \frac{\Delta E_G}{R} = \frac{0,1}{5 \cdot 10^6} = 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

Ein Gitterstrom derselben Größenordnung fließt auch im Gebiet einer negativen Gittervorspannung von 1,5 V.

Ein solcher Gitterstrom kann aber bereits einen erheblichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit haben! Schon ein innerer Widerstand der zu messenden Zelle von $10^5 \Omega$ bewirkt einen Meßfehler von einigen Millivolt. Geht man zu Widerständen von der Größenordnung eines Megohms über, so werden die Fehler bereits indiskutabel groß. Es läßt sich leicht zeigen, daß die in den oben zitierten Veröffentlichungen aufgestellten Eichkurven, wenn man sie einmal ohne Gitterwiderstand, einmal mit einem Widerstand von $1 M\Omega$ aufnimmt, gegeneinander Abweichungen von 50—60 MV zeigen. Geht man zu noch höheren Widerständen über, so ist eine Messung schon deshalb unmöglich, weil jetzt der Isolationswiderstand der Röhre in die Größenordnung des äußeren Gitterwiderstandes fällt.

Die Verwendungsmöglichkeit der einfachen „Röhrenvoltmeter“ hört also auf, wenn ein Gitterstrom der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-7} A bereits eine Polarisation der zu messenden Zelle hervorruft oder wenn die letztere einen inneren Widerstand besitzt, welcher größer als etwa 10^4 bis $10^5 \Omega$ ist. Auch bei besseren Röhren mit Gitterströmen von 10^{-9} bis 10^{-8} A bewirkt ein Gitterwiderstand von $1 M\Omega$ bereits einen Spannungsabfall von einigen Millivolt.

Wenn man mit einer Röhrenapparatur die elektromotorischen Kräfte von Elementen mit sehr hohen inneren Widerständen messen will — als zwei wichtige Anwendungsbeispiele seien genannt die Bestimmung von Potentialen mit Hilfe der Glaselektrode (Widerstände von mehreren $100 M\Omega$) und die von Potentialen in absolut wasserfreien Lösungen — dann erfordert die theoretische und experimentelle Durchbildung des Röhrenpotentiometers⁸⁾ eine eingehende Beachtung aller in Frage kommenden Faktoren. Grundlegend dabei ist, daß man erstens möglichst auf einem Punkt der Charakteristik arbeitet, wo der Gitterstrom wirklich gleich Null ist bzw. nur zu vernachlässigende Werte etwa der Größenordnung 10^{-11} bis 10^{-10} A annimmt und zweitens die Isolationsverhältnisse der Röhre unter Berücksichtigung der Größe des Nebenschlußwiderstandes Gitter-Kathode so beschaffen sind, daß die Messung überhaupt einen Sinn hat. Die erste Forderung läßt sich weitgehend dadurch erfüllen, daß man auf einem Punkt der Kennlinie arbeitet, der dem sogenannten „freien Gitterpotential“ entspricht, das ist in der Abb. 3 der Punkt A bzw. A'. Denn dies ist der einzige Punkt, wo der Gitterstrom tatsächlich gleich Null wird⁹⁾. Die zweite im Zusammenhang damit stehende ebenso wichtige Forderung verlangt die Verwendung einer höchstevakuierten Röhre mit besonders hoher Isolation zwischen Kathode und Gitter, sie schließt alle Röhren mit dem üblichen Sockel, dessen Isolation in der Größenordnung 10^7 bis 10^9 liegt, aus. An Hand von sorgfältig durchgeführten Untersuchungen über die Gleichstromverstärkung sind diese Verhältnisse insbesondere von Jaeger¹⁰⁾, Rasmussen⁹⁾, Nottingham¹¹⁾ u. a. eingehend diskutiert worden.

Wie weit man mit der Unterdrückung des Gitterstromes kommen kann, geht aus den Kurven der Abb. 4 hervor, welche an der für meine Untersuchungen verwendeten Marconiröhre DEV (bei einer Anoden-

spannung von 40 V und einer Heizspannung von 3 V) aufgenommen worden sind, und zwar Kurve I ohne Gitterwiderstand, die Kurven II, III und IV mit einem Gitterwiderstand von $5 \cdot 10^6 \Omega$, bzw. $4 \cdot 10^8 \Omega$, bzw.

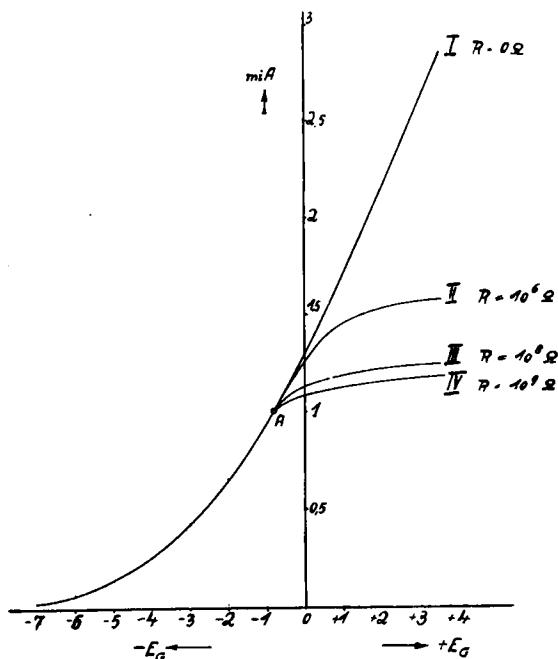


Abb. 4.

$1,1 \cdot 10^9 \Omega$. Man sieht, daß selbst bei einem Gitterwiderstand von $1000 M\Omega$ (Kurve IV) bis zum Punkt A kein Spannungsabfall eintritt! Erst bei einem Widerstand von der Größenordnung $10^{10} \Omega$ erfolgt bei negativeren Gitterspannungen, wie sie bei meinen Messungen nicht verwendet werden, ein Abfall von etwa 0,1 V, was in diesem Bereich einem Gitterstrom von etwa $1 \cdot 10^{-11} A$ entspricht.

Die für meine Messungen verwendete Schaltung ist aus dem schematischen Aufbau der Abb. 11 meiner früheren Veröffentlichung⁴⁾ entwickelt worden, und wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. ausführlich beschrieben werden, unter Erörterung aller derjenigen Vorsichtsmaßnahmen, welche sich in bezug auf Isolation und Abschirmung des empfindlichen Gitterkreises ergeben. Daß man mit ihr bis zu hohen Widerständen hinauf ($1000 M\Omega$) einwandfrei messen kann, geht auf folgenden Vergleichsmessungen eines Normalelementes hervor:

Widerstand im Gitterkreis	Gemessene Spannung
0 Ohm	1018,1 mV
5×10^6 Ohm	1018,1 mV
10^8 Ohm	1018,1 mV
10^9 Ohm	1018,0 mV

Die im vorstehenden gemachten Ausführungen beziehen sich, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit einfacher Röhrenmeßinstrumente kritisch darzulegen. Es wurde gezeigt, daß, sobald eine Größenordnung des Gitterwiderstandes von etwa 10^5 bis $10^6 \Omega$ erreicht wird, keine einwandfreien Messungen mehr möglich sind, und daß es für solche Fälle notwendig ist, zu komplizierteren Apparaturen mit Spezialröhren und höchstisoliertem Gitterkreis überzugehen¹²⁾). Für einfache Spannungsmessungen in niederohmigen Kreisen, pH-Messungen, potentiometrische Maßanalyse usw. lassen sich die einfachen Röhrenapparaturen — unter Abwägung der oben gemachten Vorbehalte für einzelne Fälle — vielfach sehr vorteilhaft verwenden. [A. 101.]

Literaturverzeichnis.

1. Siehe z. B. Wulff u. Kordatzki, Chem. Fabrik 3, 329, 342 [1930]. Berl. Herbert u. Wahlig, ebenda 3, 445, 448 [1930]; 4, 211 [1931]; Chem.-Ztg. 1931, 323. Hahn, Chem. Fabrik 4, 121, 212 [1931]. Selke, ebenda 4, 210 [1931].
2. Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse, Verlag Steinkopff, Dresden.
3. Ztschr. angew. Chem. 43, 712 [1930].
4. Ztschr. Elektrochem. 36, 923 [1930].
5. Wenn es sich nur darum handelt, in niederohmigen Kreisen Schädigungen der zu messenden Zelle durch Stromentnahme in der Größenordnung von $10^{-8} A$ zu vermeiden, so läßt sich das natürlich mit der normalen Poggendorffschen Methode unter Verwendung eines hochempfindlichen Spiegelgalvanometers mit Schutzwiderstand ebenfalls erreichen, doch benötigt man dann im Gegensatz zur Röhrenapparatur ein empfindliches und teures Anzeigegerät.
6. Chem. Fabrik 4, 121, Fußnote 4 [1931].
7. Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Teleph. 29, 88 [1927]; Verstärkermeßtechnik, Berlin 1929, S. 190; s. auch Fr. Müller, Ztschr. Elektrochem. 36, 927 [1930].
8. Diese Bezeichnung scheint mir besser, weil nach dem bisherigen Sprachgebrauch die Röhrenvoltmeter meist zur Gleichrichtung und Verstärkung von Wechselspannungen verwendet werden, s. Ztschr. Elektrochem. 36, 927 [1930].
9. Fr. Müller, ebenda 36, 929 [1930]. Rasnussen, Ann. Physik Chem. (V) 2, 363 [1929].
10. Jaeger u. Scheffers, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, 1, 233 [1925]. Jaeger u. Kußmann, Physikal. Ztschr. 28, 645 [1927]. Jaeger, Ztschr. Physik 52, 627 [1929]; Helios 37, 1, 17 [1931].
11. Journ. Franklin Inst. 208, 469 [1929]; 209, 287 [1930].
12. Bisherige Arbeiten über solche Apparaturen s. Literaturverzeichnis zu 4.; ferner z. B.: Fosbinder, Journ. biol. Chemistry 88, 605 [1930]. Du Bois, ebenda 88, 729 [1930]. Cameron, Leather Chem. Assoc. 1931. Harrison, Journ. chem. Soc. London 1930, 1528. Greville u. MacLagan, Trans. Faraday Soc. 27, 210 [1931].

Über die Bestimmung geringer Acetylenmengen.

Von Dr.-Ing. WILHELM RIESE,
Laboratorium des Stickstoffwerkes Ewald, Erkenschwick i. W.

(Eingeg. 21. Juli 1931.)

Vor kurzem machten E. Pietsch und A. Kotowski in dieser Zeitschrift¹⁾ Mitteilungen über die Empfindlichkeit des Acetylenachweises mit Hilfe von reduzierten ammoniakalischer Kupfersalzlösung (Jlosvay-Reagens) und kamen zu dem Ergebnis, daß Acetylen mit Jlosvay-Lösung unter den von ihnen angegebenen Bedingungen noch in einer Konzentration von $3,7 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% eindeutig nachgewiesen werden kann, und daß innerhalb des von ihnen untersuchten Konzentrationsgebietes bei sofortiger Rotfärbung der Lösung Acetylen-

gehalte bis $78 \cdot 10^{-4}$ Vol.-%, bei noch während des Versuches erkennbarer Niederschlagsbildung Konzentrationen bis zu $12 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% vorliegen können; ist der Niederschlag so gering, daß er nur an Filtrierpapier schnitzeln, die in die Lösung hineingegeben sind, erkennbar ist, so sollen die Acetylenkonzentrationen unter $3,7 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% und bei negativem Befund unter $3,4 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% liegen.

Es mag in vielen Fällen genügen, wenn auf Grund der oben angegebenen Kriterien festgestellt wird, daß der volumetrische Gehalt eines Gases an Acetylen ober-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1931, 309 ff.