

einsetzbare Filterplatte enthalten; auf beide Siebplatten wird eine Asbestwollsicht naß aufgesogen und getrocknet.

Der Gehalt an „γ-Cellulose“ und Verunreinigungen ergibt sich aus der Differenz.

Zellstoff	Sulfat	Brom	Verd. HNO <sub>3</sub>
α-Cellulose .....	83,6%	88,8%	80,5%
β-Cellulose .....	12,1%	12,1%	13,6%
γ-Cellulose mit Verunreinigungen	4,3%	4,1%	6,9%

### 3. Bestimmung der Molekülgroße.

Die Bestimmung der Molekülgroßen der verschiedenen Zellstoffe erfolgte durch Viscositätsmessungen an Acetonlösungen der nitrierten Zellstoffe nach folgendem Schema:

- Nitrierung der Cellulose;
  - Herstellung der Lösungen für die Viscositätsmessungen (Lösung der Nitrocellulose in Aceton, Umfällen der Nitrocellulose aus Acetonlösung mit Wasser, Trocknen der umgefallenen Nitrocellulose, Wiederauflösung der umgefallenen Nitrocellulose in Aceton);
  - Viscositätsmessungen, Berechnung der Molekülgroße.
- a) Nitrierung. Die verschiedenen Zellstoffe wurden zur besseren Tauchfähigkeit erst entfettet, gewaschen, getrocknet, fein zerfasert und dann in kleinen Portionen in technische Nitriersäure (65,6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 24,8% HNO<sub>3</sub>; 9,6% Wasser) eingetraged. Nach beendeter Nitrierung wurde der Stoffbrei in Eiswasser gegossen, abgenutscht und neutral gewaschen. Dann folgte ein Stabilisierungsprozeß: 3 mal mit je 400 cm<sup>3</sup> Wasser 10 min lang auskochen, zum Schluß 2 mal mit Methylalkohol unter Rückfluß je 3 h im Flottenverhältnis 1:100 kochen. Nach gründlicher Wasserrwäsche trocknet man innerhalb 24 h bei 45—55°. Die Aufbewahrung erfolgt benzolfeucht.

Die erhaltenen Nitrocellulosen waren sehr stabil (*Abel-Test*). Faser und Farbe wurden durch den Nitrierprozeß nicht beeinflußt. Die Tabelle gibt die verschiedenen Nitrierbedingungen wieder. Zum Vergleich wurde auch ein Industriezellstoff (Nadelholzzellstoff) herangezogen.

	Natron-	Sulfat-	Verd. HNO <sub>3</sub> -	Chlor-	Nadelholz- Industrie- zellstoff
Einwaage .....	7,79 g	6,81 g	1,79 g	1,95 g	4,26 g
Stoffdichte .....	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 1:60)				
Nitriertemperatur ..	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 16—18°)				
Nitrierzeit .....	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 60 min)				
Stabilisator .....	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen CH <sub>3</sub> OH)				
Ausgebrachte Nitrocellulose .....	11,7 g	10,1 g	2,7 g	2,9 g	6,3 g
Abel-Test .....	27 min	31 min	34 min	28 min	30 min
Löslichkeit in Alkali .....	2,9%	2,1%	2,7%	2,3%	1,9%
Stickstoffgehalt <sup>1)</sup> ...	13,29%	13,42%	13,42%	13,19%	13,38%

<sup>1)</sup> Nach Schalte-Schloßing-Tiemann. (Kontrollanalyse mit „Merk“ KNO<sub>3</sub>.)

b) Herstellung der Lösungen für die Viscositätsmessungen. Etwa 0,1 g Nitrocellulose wurden in 40—50 cm<sup>3</sup> Aceton durch kräftiges Schütteln (Schüttelmaschine) in Lösung gebracht. Die Lösungen wurden zentrifugiert und das Zentrifugat langsam unter Rühren in Wasser eingegossen. Dabei fällt die Nitrocellulose in Form feiner Häufchen aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde abermals in Aceton gelöst, zentrifugiert und das Zentrifugat der Viscositätsbestimmung unterworfen.

c) Viscositätsmessungen. Sämtliche Viscositätsmessungen wurden im Ostwaldschen Capillarviscosimeter bei 20° vorgenommen. Verdünnung erfolgte so lange, bis der Wert  $\eta_{sp}/c_{gm}$  annähernd konstant war.

Zum Vergleich sind nachstehend Molekülgroße der Nitrocellulosen und der α-Cellulose-Gehalt für die verschiedenen Zellstoffe zusammengestellt:

	Molekülgroße	α-Cellulose
a) Nitrocellulose aus Natronzellstoff .....	39000	72,5%
b) Nitrocellulose aus Sulfatzellstoff .....	64000	83,6%
c) Nitrocellulose aus verd. HNO <sub>3</sub> -Zellstoff ..	57000	80,5%
d) Nitrocellulose aus Chlorzellstoff .....	52000	74,4%
e) Nitrocellulose aus ClO <sub>2</sub> -Zellstoff .....	66000	82,9%
f) Nitrocellulose aus Industriezellstoff .....	92000	86,5%

Aus beiden Faktoren kann man einen mehr oder weniger großen Abbau feststellen<sup>2)</sup>. Inwieweit der Abbau durch den Aufschluß- oder Bleichprozeß zustande gekommen ist, sei dahingestellt; denn es kann auch der bereits eingesetzte Abbau durch die starke Nitriersäure (65,6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 24,8% HNO<sub>3</sub>) weitergeführt worden sein. Die Zahlen für die Molekülgroßen geben ferner keine Auskunft, ob nicht etwa Genische vorliegen.

Nach den vorliegenden Versuchen ist die Gewinnung von Zellstoff aus Sonnenblumen aussichtsreich. Um ein Urteil über die technische Brauchbarkeit des Zellstoffes zu gewinnen, müssen die Versuche in größerem, halbtechnischem Maßstab und mit den technischen Bestimmungsmethoden ausgeführt werden. Es sei hierzu erwähnt, daß es gelang, aus Sonnenblumenstengeln einen Sulfatzellstoff herzustellen, der unter Anwendung geeigneter Veredelungsverfahren eine normale Erzeugung von Viscose-Kunstfasern von handelsüblicher Beschaffenheit gestattet. Ebenso gelang die Herstellung von hochverdaulichen Futtermitteln in Form von Zellnahrung.

Herrn Prof. Dr. F. A. Henglein danke ich für die Anregung und Unterstützung der vorstehenden Arbeit.

Eingeg. 17. April 1940. [A. 80.]

<sup>2)</sup> Vom Natronzellstoff sei dabei abgesehen, weil es sich hierbei um die ersten Versuche des Verfassers über die Isolierung, Bleiche und Nitrierung von Zellstoffen handelt.

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Fluor in organischer und anorganischer Substanz

Von Doz. Dr. W. PAUL und CH. KARRETH

Aus dem Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen  
Direktor: Prof. Dr. R. Dietzel

Über den qualitativen spektralanalytischen Fluornachweis in der Toxikologie mit dem Ziele, ein dem Arsenispiegel ebenbürtiges „corpus delicti“ zu schaffen, berichtete der eine von uns<sup>1)</sup> bereits. Da es unmöglich ist, unter den üblichen Bedingungen der Praxis ein Emissionsspektrum des Fluors zu erhalten, wurde der Weg der Bestimmung einer der Fluormenge äquivalenten Siliciummenge eingeschlagen. Unter Berücksichtigung der hierbei gesammelten Erfahrungen wurde an der quantitativen spektralanalytischen Bestimmung des Fluors gearbeitet, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

Die Bestimmung des Fluors zerfällt in 2 Phasen:

- Entwicklung von Siliciumtetrafluorid aus dem fluoridhaltigen Untersuchungsmaterial und Übertreiben des Gases in das Absorbens.

<sup>1)</sup> W. Paul, diese Ztschr. 49, 901 [1936]; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 79, 332 [1938].

- Herstellung der Elektrode und quantitative spektrographische Analyse der dem Fluor äquivalenten Menge Silicium.

Beide Phasen mußten schrittweise auf Genauigkeit und Empfindlichkeit geprüft werden.

- Entwicklung von Siliciumtetrafluorid aus dem fluoridhaltigen Untersuchungsmaterial und Übertreiben des Gases in das Absorbens.

Zum Austreiben des Fluors aus der Analysensubstanz wurde eine Apparatur aus Jenaer Glas entwickelt, deren Leistungsfähigkeit nach der von Penfield<sup>2)</sup> ausgearbeiteten und von Treadwell u. Koch<sup>3)</sup> modifizierten Methode erprobt wurde. Das aus der Analysensubstanz mit Kieselsäure und Schwefelsäure ausgetriebene Siliciumtetrafluorid wird dabei in 50%iger alkoholischer, gesättigter Kaliumchloridlösung

<sup>2)</sup> Chem. News 39, 179 [1879].

<sup>3)</sup> Z. analyt. Chem. 48, 469 [1904].

absorbiert und hierbei zu Kieselfluorwasserstoffsäure hydrolysiert. Letztere liefert unlösliches Kaliumsilicofluorid unter Entstehung einer äquivalenten Menge Chlorwasserstoffsäure, die mit Lauge titriert werden kann. Erleichtert wurde die Arbeit durch ein inzwischen von Mayrhofer u. Wasitsky<sup>4)</sup> veröffentlichtes Mikroverfahren, das die Gewähr für genaue Ergebnisse bot.

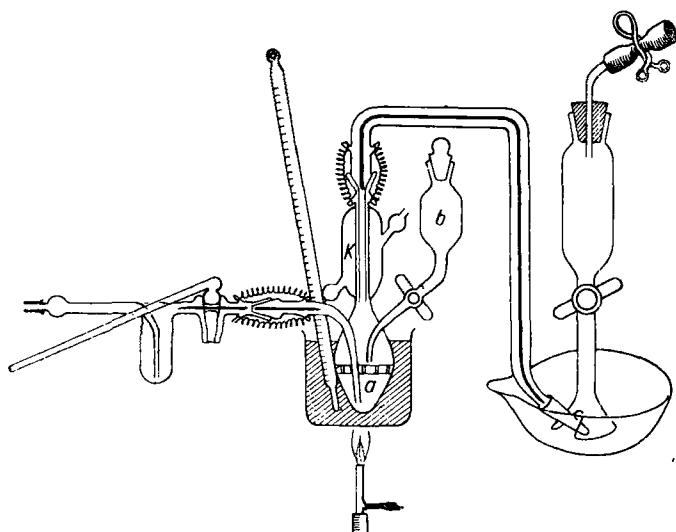


Abb. 1. Apparatur zur Entwicklung und Absorption von  $\text{SiF}_4$ .

Die Apparatur besteht aus einem birnenförmigen, zum Erhitzen im Glycerinbad hängenden Zerstörungskölbchen  $a$  von  $10-15 \text{ cm}^3$  Inhalt, in das einerseits das zu einem schliffverbundene Blasenzähler führende Gasentwicklungsrohr, andererseits ein mit Schliffstopfen versehener, zur Aufnahme von Schwefelsäure dienender Trichter  $b$  eingeschmolzen ist. Nach oben führt das Ableitungsrohr durch einen kleinen Kühler  $k$  in ein schliffverbundenes Capillarröhrchen zur Absorptionsflüssigkeit in der Vorlage. Der zur Regulierung des Stickstoffs mit einem langen Stiel versehene Hahn des Blasenzählers trägt am einen Ende der Durchbohrung eine feine Kerbe zur genauen Einstellung der Gasgeschwindigkeit. Im unteren Teil des Zerstörungskölbchens befindet sich ein Porzellansieb, das verhindert, daß die sich bei einsetzender Gasentwicklung aufblähende und als Propfen hochsteigende Substanz im oberen Teil des Reaktionsgefäßes hängen bleibt und der Einwirkung von Schwefelsäure entgehen kann. Die Erfahrung zeigte, daß durch den Widerstand des Siebes eine viel innigere Berührung von Substanz und ungehindert hochsteigender Schwefelsäure bewirkt wurde, so daß die quantitative Zersetzung der vorhandenen fluoridhaltigen Substanz in kurzer Zeit gewährleistet war.

Die zweimal rechtwinklig gebogene Überleitungscapillare trägt am senkrecht abfallenden, seitlich gebogenen Schenkel einen konischen Schliff, auf dem eine Glasspitze von 20 mm Länge aufgesetzt werden kann. Die Innenwand der Glasspitze wird vor jedem Versuch mit einer dünnen Schicht Paraffin (Schimp. 55°) überzogen, um das infolge Hydrolyse in der Absorptionsflüssigkeit entstehende Kieseläureskelett durch Erwärmen quantitativ herausbefördern zu können. Das eine Art pneumatische Waune darstellende,  $10 \text{ cm}^3$  fassende Absorptionssystem, in das die Glasspitze ragt, besteht aus einem in der oberen Hälfte erweiterten Glaskröpfchen von 12 cm Gesamtlänge, trägt in der Mitte einen Schliffstopfen mit 4 mm Bohrung und erweitert sich am schmalen unteren Ende unter Freilassung einer A-förmigen Lücke trichterförmig, um die Einführung der Glasspitze zu ermöglichen. Am oberen, dicken, mit Gummitopfen verschlossenen Ende des Röhrchens befindet sich ein zum Ansaugen von Flüssigkeit dienendes Mundstück. Die trichterförmige untere Öffnung des Absorptionssystems wird durch eine 25 mm hohe Platinplatte von 50 mm Dmtr. abgeschlossen. Zum Übertreiben des Siliciumtetrafluorids wird in zwei Schwefelsäure-Gaswaschflaschen entwässerter Bombenstickstoff verwendet, nachdem die Versuchsergebnisse ein noch sorgfältigeres Trocknen überflüssig erscheinen ließen.

Zur Analyse wird die gesauerte Apparatur im Trockenschrank 30 min auf 135° erhitzt, im Exsiccator abgekühlt und hierauf das Zerstörungskölbchen mit Hilfe eines Capillartrichters der Reihe nach mit Analysensubstanz, getrocknetem und gepulvertem Quarzsand (pro analysi, Merck), reinstem getrocknetem Seesand, entwässertem Kupfersulfat zur Bindung des bei der Reaktion entstehenden Wassers und 3-4 Stückchen dünnem Eisendraht von je 4 mm Länge be-

schickt. Das Verhältnis von Analysensubstanz:Quarzsand:Seesand:Kupfersulfat soll möglichst 1:2:1:10 betragen. Das Absorptionsystem wird durch Ansaugen am Mundstück vollständig mit 50%iger alkoholischer, gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt und der in der Platinplatte befindliche Rest der Lösung mit einer Pipette so weit wie möglich abgesaugt. Dann läßt man aus dem Trichter rd. 5  $\text{cm}^3$  reinster, durch Erhitzen und Erkaltenlassen über Phosphorpentoxyd wasserfrei gemachter Schwefelsäure bis knapp über das Porzellansieb zufließen, heizt das Kölbchen im Glycerinbad langsam auf 135° an, während man gleichzeitig darauf achtet, daß durch Temperaturschwankungen keine Absorptionsflüssigkeit in die Capillare zurückgesaugt wird. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen auf 135° leitet man nach Erlöschen der Flamme bis zum völligen Erkalten des Zerstörungskölbchens (~40 min) Stickstoff ein (1 Blase/s), wobei man ab und zu die im Zerstörungskölbchen liegenden Drahtstückchen von außen her mit einem Magneten bewegt, um die an der Glaswand haftenden Gasblaschen abzulösen. Die Absorptionslösung wird dann samt aufgesteckter Glasspitze in ein 100-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkölbchen übergeführt, zur Lösung von möglicherweise von Kieselsäure eingeschlossener Säure am Rückflußkühlrohr kurz zum Sieden erhitzt und nach vollständigem Erkalten und Zugabe von 3 Tropfen 1%iger Methylrotlösung mit  $\frac{1}{100}$  Calciumhydroxydlösung aus einer Feinbürette titriert, die unter Luftausschluß mit der Vorratsflasche verbunden ist.

Für Calciumfluorid wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Gegeben .....	0,00401	0,001028	0,001279	0,00954	0,00380
Gefunden .....	0,00392	0,000985	0,001371	0,00959	0,00382

Bei diesen Versuchen mit verhältnismäßig geringer Einwaage machte sich unangenehm bemerkbar, daß nach erfolgtem Umschlag des Indicators Methylrot von Rot nach Orange der Farbton langsam wieder nach Rot zurückging und der genaue Umschlagspunkt verwischt wurde. Versuche, den Äquivalenzpunkt durch potentiometrische Titration zu finden, waren ergebnislos. Daher wurde in Anbetracht des gesteckten Ziels, die Empfindlichkeit der angewendeten Apparatur kennenzulernen, das von Urbach<sup>5)</sup> angegebene colorimetrische Verfahren herangezogen, das auf der quantitative stufenphotometrischen Auswertung der bei Gegenwart von Siliciumverbindungen mit Molybdänsäure, Hydrochinon und Natriumsulfat entstehenden Blaufarbe beruht. Die für das Stopho notwendige Eichkurve wurde mit Hilfe von aus Liqu. Natrii silicici D.A.B.VI hergestellten Standardlösungen gewonnen, deren Gehalt gravimetrisch kontrolliert wurde. Die Bestimmungen wurden in beschriebener Weise, nur mit dem Unterschied durchgeführt, daß das entstehende Siliciumtetrafluorid in 1,5%iger Kalilauge aufgefangen und hydrolysiert wurde. In Anbetracht der Empfindlichkeit der Urbachschen Farbreaktion — schon nach mehrstündigem Stehen löste die Kalilauge Spuren Silicat aus dem Glase — erwies sich die frische Zubereitung der Kalilauge vor jedem Versuch sowie der Ersatz der Glasspitze durch eine nicht paraffinierte Platinspitze als zweckmäßig. Bemerkenswert erscheint, daß Molybdänsäure bzw. Hydrochinonlösung schon nach wenigen Tagen eine blaugrüne bzw. bräunliche, sich bei der stufenphotometrischen Messung unangenehm bemerkbar machende Färbung annehmen, so daß bei einer Versuchsreihe mindestens jeden zweiten Tag eine grobe Nachreihung zu empfehlen ist. Die Ergebnisse beweisen die Brauchbarkeit der zur Entwicklung von Siliciumtetrafluorid dienenden Apparatur:

Tabelle 1.

$\text{NaF}$ -Standardlösung in $\text{cm}^3$	Entsprechende Menge Fluor in $\gamma$	Gefundene Menge $\text{SiO}_2$ in $\gamma$	Entsprechende Menge Fluor in $\gamma$	Fehler in %
1,00 .....	400	311	304,1	- 1,5
0,50 .....	200	155	196,2	+ 2,0
0,40 .....	160	127	160,7	+ 0,4
0,30 .....	120	92	116,4	+ 3,0
0,20 .....	80	61	77,2	+ 3,5
0,10 .....	40	33	41,7	+ 4,2
0,08 .....	32	24	30,4	+ 5,0
0,06 .....	24	18	22,8	+ 2,0
0,04 .....	16	13	16,4	+ 2,5
0,02**) .....	8	6	7,6	+ 5,0
0,01**) .....	4	—	—	—

\*) Gerade noch feststellbar. \*\*) Nicht mehr feststellbar.

Der Fehler beträgt im Mittel — 1,5%, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Ablesefehler der Trommelwerte am Stopho zuweilen 5% ausmachen kann.

\*) Mikrochemie 20 [NF. 14], 29 [1930].

## II. Herstellung der Elektrode und quantitative Spektralanalyse der dem Fluor äquivalenten Menge Silicium.

Die für die Spektralanalyse zur Gewinnung einer Elektrode notwendige Abänderung des Absorptionssystems wurde auf Grund der Tatsache<sup>6)</sup> vorgenommen, daß Siliciumtetrafluorid durch eine Schmelze von Bleioxyd absorbiert wird, der man zum Zwecke der Temperaturniedrigung und Verkleinerung des Ausdehnungskoeffizienten zweckmäßig Borsäureanhydrid zusetzt. Die als Träger des Siliciums optimale Mischung von 10% Bleioxyd (p. a. Merck) und 90% Borsäureanhydrid (reinst) besitzt einen Schmelzpunkt von 530° und erstarrt beim Erkalten zu einem homogenen, das Silicium in gleichmäßiger Verteilung enthaltenden Glase von bernsteingelber Färbung. Für die Wahl gerade dieser Trägersubstanz für Silicium — PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — waren die Forderungen: homogene Verteilung des Siliciums, Beständigkeit der Elektrode und Linienarmut des Spektrums der Trägersubstanz maßgebend.

Zur Prüfung des quantitativen Verlaufs der Absorption von Siliciumtetrafluorid durch PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde die Glasspitze der Überleitungscapillare der Apparatur gegen ein 4 cm langes, 3 mm dickes Platinröhren ausgetauscht, das in die in einem konischen Platinbecher von 5 cm<sup>3</sup> Inhalt befindliche Schmelze von 1 g PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eintauchte. Die Schmelze wurde mit Hilfe eines Mikrobrenners während des Versuchs bei ~560° gehalten.

Nach Absorption des aus der Analysensubstanz ausgetriebenen Siliciumtetrafluorids wurde die erhärtete Glasmasse spektralanalytisch untersucht und zunächst Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration von Silicium in der Trägersubstanz sowie die optimalen Bedingungen zur Aufnahme des Spektrums festgestellt. Benutzt wurde ein Quarzspektrograph von Leiss mit der in der Emissionsspektralanalyse üblichen Anordnung nach Scheibe. Die mit Elektroden verschiedenartigen Materials und verschiedenartigster Form erzeugten Funkenspektren zeigten trotz starker Steigerung von Kapazität und später Selbstinduktion in der Funkenanlage bei Konzentrationen von 0,01—0,1% SiO<sub>2</sub> überraschenderweise gar keine oder nur äußerst schwache Siliciumlinien. Da der Grund hierfür nur im Mangel der zum Verdampfen des Siliciums aus der Trägersubstanz notwendigen Temperatur erblickt werden konnte, wurden die weiteren Versuche mit dem elektrischen Bogen bei 5 A und 35 V ausgeführt. Die Erfahrung lehrte, daß die zunächst verwendeten Metallelektroden aus Kupfer, Eisen und Messing in Anbetracht der starken, vom Lichtbogen entwickelten Wärme und der dadurch bedingten raschen Abnutzung nicht geeignet sind. Trotz mehrfacher Hinweise in der Literatur auf die Unmöglichkeit, vollkommen reine Spektralkohlen zu erhalten, wurden Versuche mit Spektralkohle (Dmr. 5 mm) der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, gemacht, nachdem eine spektrographische Untersuchung auf Si bei einer Stromstärke von 5 A und einer Belichtungszeit von 6 min außer den nicht störenden Magnesiumlinien 2852, 2803 und 2795,5 Å und Bor 2497 Å als Verunreinigung nur die schwache, die Ergebnisse nicht beeinflussende Siliciumlinie 2881,6 Å ergeben hatte.

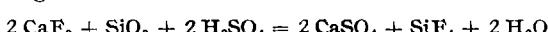
Die Herstellung der Elektroden erfolgt durch Abschneiden 2 cm langer Stücke der 20 cm langen Kohlenstäbe, in deren eines Ende mit dem Metallbohrer von 2,3 mm Dicke ein 7 mm tiefes Loch gebohrt wird. In diese Öffnung wird ein aus der erstarrten siliciumhaltigen Schmelze hergestelltes Glasstäbchen eingeführt. Die Herstellung des Glasstäbchens erfolgt durch Ausgießen einer Kohleform mit der noch flüssigen Schmelze. Die Kohleform besteht aus zwei mit Gummiband zusammengehaltenen Hälften eines Hohlzylinders, die man durch Bohren der Spektralkohle auf 2,3 mm Dmr. und darauffolgenden Längsschnitt erhält. Beim Schmelzen und Gießen der PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung darf die Schmelze nicht an die Außenwand des Platintiegels gelangen, da durch die Gasflamme das Bleioxyd leicht reduziert und der Tiegel beschädigt werden kann. Die mit diesen Elektroden angestellten Versuche machten infolge des fraktionierten Verdampfens des Siliciums aus dem Glase das restlose Verflammen des Glases erforderlich. Der Elektrodenabstand wurde indirekt geregelt durch Einhaltung einer Stromstärke von 5 A und einer Spannung von 35 V. Elektrode und Substanz besaßen gleiche Oberfläche und gleiches Gewicht, die Kathoden-Gegenelektrode aus Kohle besaß den doppelten Durchmesser. Um ein möglichst gleichmäßiges Abbrennen des Bogens zu gewährleisten, wurde dieser zuerst 40 s

mit 1 A betrieben und dann gleichzeitig mit der Exponierung der photographischen Platte (graph. Platte A, Perutz, München) auf 5 A gesteigert. Bei Glasstäbchen von 0,15—0,2 g Gewicht dauert das Verdampfen 4,5—6 min, eine Zeit, die zur richtigen Belichtung genügt. Die von Mankopff<sup>7)</sup> beobachtete Erscheinung, daß dicht vor der Kathode eine Verstärkung der Atomlinien erfolgt, deren Intensität konstanter als die des Bogeninnern ist, wurde insofern ausgenützt, als diese „Glimmschicht“ direkt auf dem Spalt abgebildet wurde. Dadurch sowie durch den über den Elektroden befindlichen Abzug konnte auch der Selbstumkehr der Linien, d. h. der Absorption durch den eigenen Dampfmantel, begegnet werden.

Die Auswertung der photographischen Platte mit dem Zeisschen Spektrallinienphotometer erfolgte durch Vergleich der Schwärzung (Skalenteile Z) einer Siliciumlinie (z. B. 2881,6) mit der eines anderen, immer in gleicher Menge im Grundstoff enthaltenen Elements, hier Blei, dessen Linie 2873 Å (= G) sich als am brauchbarsten erwiesen hat. Der Logarithmus beider Schwärzungsgrade ( $\log \frac{Z}{G}$ ) ergibt die Punkte auf der Abscisse, der Logarithmus des Prozentgehalts des zu untersuchenden Stoffes ( $\log \frac{G}{Z}$ ) auf der Ordinate. Auch das Meßverfahren unter Benutzung der Linienbreite, angegeben von Gerlach u. Rollwagen<sup>8)</sup>, hat sich bei Linie 2873 Å bewährt, wobei mit Hilfe des Spektrallinienphotometers der Anfang und das Ende der Linienschwärzung festgestellt wird. Die Breite der Linie läßt sich an der in  $\frac{1}{100}$  mm eingeteilten Meßtrommel ablesen, während die Ordinatenwerte durch den Logarithmus des Quotienten aus Bandbreite (in mm) und Schwärzung der Siliciumlinie (gemessen in Skalenteilen) gegeben werden. Die Berücksichtigung der Untergrundschwärzung, von Schöntag<sup>9)</sup> wegen unterschiedlicher Plattenschwärzung empfohlen, erfolgte durch Einstellung des Untergrunds dicht links oder rechts der zu messenden Linie mit dem Photometer vor jeder Messung und Fixierung des Galvanometerausschlags mit Hilfe der Blende auf einen bestimmten Skalenwert (z. B. 500).

Die Identifizierung und Ausmessung der einzelnen Spektrallinien bei der Betrachtung im Spektrallinienphotometer wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß von einem Eisen-Kohle-Spektrum und darunter genau einem Kohle-Silicium-Spektrum eine negative Platte hergestellt und die Projektion der beiden Spektren im Projektor auf 10 Streifen Photopapier (4 $\frac{1}{2}$ , 18, extra hart) photographiert wurde. Das Papier war zuvor in der Dunkelkammer in Wasser eingeweicht und wieder getrocknet worden, damit sich die Länge des Papiers durch das Entwickeln nicht mehr änderte. Diese 10 Kopien ergaben aneinandergeklebt das Spektrum in genau der gleichen Vergrößerung (~20fach), wie es im Projektor erschien. Eine einmalige Ausmessung nach dem Atlas typischer Spektren von Eder u. Valenta genügte, um von nun an jede Linie in Kürze zu finden und gleichzeitig ihre Länge festzustellen.

Die Empfindlichkeit des spektrographischen Siliciumnachweises in PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glas wurde durch Herstellung einer Reihe von Schmelzen mit gestaffeltem SiO<sub>2</sub>-Gehalt nachgewiesen. So konnte ein Gehalt von 0,005% Silicium noch quantitativ festgestellt werden; das sind bei einem Stäbchengewicht von etwa 0,15 g 10 γ Silicium entsprechend 13 γ Fluor bei einer Fehlermöglichkeit von 15—20%. Unter Auswertung der gesammelten Erfahrungen wurden schließlich Analysen ausgeführt, bei denen die PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze denselben Gehalt an SiO<sub>2</sub> aufwies wie andere Schmelzen, deren Siliciumgehalt durch Absorption des nach Zersetzung gewonnenen und übergetriebenen Siliciumtetrafluorids erhalten worden war. Die von den beiden Schmelzesorten, die theoretisch die gleichen Mengen Silicium enthielten, gemachten spektrographischen Aufnahmen mußten durch Berechnung gefundene, einander deckende Kurvenpunkte ergeben. Nach Gleichung:



entspricht 1 Mol SiF<sub>4</sub> 2 Mol CaF<sub>2</sub>. Zersetzt man also 0,002043 g CaF<sub>2</sub>, so entspricht dies 0,000367 g Silicium. Wird diese Menge Silicium in Form von Siliciumtetrafluorid 1,0640 g PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze zugeführt, so besitzt letztere eine Konzentration von 0,0345% Silicium (Schmelze I). Die gleiche Konzentration erhält man durch Auflösen von 0,946 mg Kieselsäure (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) = 0,342 mg Silicium in 0,99956 g PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze (Schmelze II). Das Ergebnis der

<sup>6)</sup> Gmelin-Kraut., Handbuch der anorganischen Chemie 7. Aufl., 3. Bl., S. 183; [W. Paul, a. a. O.]

<sup>7)</sup> Z. Physik 76, 397 [1932]; 88, 161 [1933].  
<sup>8)</sup> Naturwiss. 25, 570 [1937].

<sup>9)</sup> Diss. T. H. München [1936].

spektrographischen Auswertung ist aus Tab. 2 zu ersehen, woraus sich ergibt, daß beide Punkte ziemlich genau aufeinander liegen, da ja der Abstand auf der Abszisse (Logarithmus des Silicium-Prozentgehalts) bei beiden gleich ist.

Tabelle 2.

	Pb 2878 A in Skalenteilen	Si 2881,6 A in Skalenteilen	log Si/Pb
Schmelze I .....	4,5	89	0,29004
Schmelze II .....	5,0	98	0,29226
Schmelze III .....	6,0	135	0,35218
Schmelze IV .....	5,0	110	0,34242

Bei einer Wiederholung dieses Versuches mit einer noch geringeren Einwaage (0,00124 g CaF<sub>2</sub>, entsprechend 0,22 mg Silicium auf 0,9632 g PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze, also einer Konzentration von 0,023% Silicium = Schmelze III) wurden im Vergleich mit einer Schmelze IV, die den gleichen Siliciumgehalt aufwies (0,235 mg Silicium entsprechend 0,655 mg H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> / 1,023 g PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schmelze), auch recht gute Ergebnisse erzielt (s. Tab. 2, III u. IV).

Vorbereitung und Aufschluß von fluorhaltiger organischer Substanz (Fleisch, Mehl, Teigwaren) vor dem Übertreiben des Siliciumtetrafluorids erfolgt in üblicher, aus der Literatur ersichtlicher Weise.

Eingey. 20. Juli 1940. [A. 84.]

## Beitragszahlung 1941.

Nach Satz 11 unserer Satzung ist der Beitrag für das neue Geschäftsjahr in den Monaten November und Dezember fällig, damit die Lieferung der Zeitschrift rechtzeitig veranlaßt werden kann. Wir bitten deshalb, nunmehr die Zahlung des Beitrages, dessen Höhe aus der nachstehend abgedruckten Staffel ersichtlich ist, unter Selbstinstanzung mittels der beigelegten Zahlkarte auf unser Postscheckkonto Berlin 78853 vorzunehmen.

**BEITRAGSSTAFFEL:** Gruppe I Stellungslose u. Mitglieder mit monatl. Bruttoberufseinkommen bis zu RM 180,— RM 12,— Gruppe II Mitglieder mit über RM 180,— bis RM 300,— monatl. Bruttoberufseinkommen RM 18,— Gruppe III Mitglieder mit über RM 300,— bis RM 420,— monatl. Bruttoberufseinkommen RM 24,— Gruppe IV Mitglieder mit über RM 420,— bis RM 520,— monatl. Bruttoberufseinkommen RM 36,— Gruppe V Mitglieder mit über RM 520,— bis RM 1000,— monatl. Bruttoberufseinkommen RM 42,— Gruppe VI Mitglieder mit mehr als RM 1000,— monatl. Bruttoberufseinkommen ..... RM 48,—

Studentische Mitglieder ..... RM 6,—

Fördernde Mitglieder (Firmen): Grundbeitrag RM 50,— zusätzlich je RM 10,— für jeden im Werk tätigen Chemiker. Für wissenschaftliche Institute, Ruheständler, Altmittglieder usw. gelten die bisherigen festen Beitragssätze.

**Wir bitten, die Zahlung einer Spende für die Chemiker-Kriegshilfe in Höhe von mindestens 10% des Jahresbeitrages nicht zu vergessen.**

Wir benutzen diese Gelegenheit, unseren Mitgliedern, vor allem auch denen, die unter den Fahnen stehen, für das kommende Jahr herzliche Wünsche zu übermitteln.

**Verein Deutscher Chemiker E. V. im NS-Bund Deutscher Technik**  
Die Geschäftsstelle.

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

**Geburtstag.** Hon. Prof. Dr. F. Hayduck, Berlin, früherer Ordinarius für Technologie der Gärungsgewerbe an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, Vorstandsmitglied der Berliner Kindl-Brauerei A.-G., feierte am 2. Dezember seinen 60. Geburtstag. — Prof. Dr. F. Schucht, Berlin, emer. Ordinarius für Geologie und Bodenkunde an der Universität Berlin, Vorsitzender der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft und Präsident der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft, feierte am 26. November seinen 70. Geburtstag.

**Verliehen.** Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, das Kriegsverdienstkreuz II. Klasse. — Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, das Kriegsverdienstkreuz II. Klasse.

**Ernannt.** Prof. Dr. A. Fry, Direktor des Instituts für Wehrmetallurgie an der T. H. Berlin und Leiter der Abteilung Metallkunde an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, zum Dekan der Wehrtechnischen Fakultät der T. H. als Nachfolger von General K. Becker<sup>1)</sup>. — Prof. Dr. R. Pummerer, Erlangen, Vorstand des Chemischen Laboratoriums der Universität, zum Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 53, 170 [1940].

Am 23. Oktober 1940 verstarb in Heidelberg nach einem arbeitsreichen Leben der Erfinder des Guttalin, das den Ruf unserer Firma begründete, Herr

### August Kunkler

Chemiker

im Alter von 82 Jahren.

Wir werden den Wert seiner Persönlichkeit für unser Haus und seine Pionierarbeit für die chemisch-technische und Lederpflege-Industrie nicht vergessen.

**GUTTALINFABRIK**  
**F. Kunkler Nachf.**

Bensheim a. d. Bergstraße.

Prof. Dr. H. Dingler, München, wurde beauftragt, in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München die Geschichte der Naturwissenschaften in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. H. Köpp, Betriebsleiter der Vaseol-Werke Dr. Arthur Köpp K.-G., Leipzig, wurde zum Leiter des Fachamtes Chemie in der Deutschen Arbeitsfront bestellt.

**Gestorben.** Dr. H. Lösner, Friedrichroda, Mitbegründer und in den ersten Jahren Schriftführer des Bezirksvereins Kurhessen des VDCh, Mitglied des VDCh seit 1918, am 24. Oktober im Alter von 76 Jahren.

### Ausland

**Ernannt.** Prof. Dr. M. Samec<sup>2)</sup>, Universität Laibach (Ljubljana, Jugoslawien), zum Mitglied der Leopoldina in Halle.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 53, 219 [1940] n. 51, 686 [1938].

Am 9. November 1940 verschied im Karl-Olgakrankenhaus in Stuttgart unser langjähriger Betriebsleiter, Herr Direktor

### Dr. phil. Albrecht Krell

Im Jahre 1908 in die Scheideanstalt eingetreten und seit 1909 im Werk Rheinfelden tätig, war er von 1926 an technischer Leiter und ab 1933 Werksleiter desselben.

Sein Name ist für immer mit einer Zeit schönster Entwicklung unseres Werkes, das er mit größter Umsicht und Pflichttreue leitete, verbunden. Mit restloser Hingabe widmete er sich den gestellten Aufgaben. Das Wohl seiner Gefolgschaft und die Schaffung und Stärkung echter Betriebsgemeinschaft lag ihm alle Zeit am Herzen.

Wir werden stets in Treue und Dankbarkeit seiner Gedanken.

**Werk Rheinfelden**  
der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt  
vormals Roessler  
Frankfurt am Main