

Nachfolgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über den Pentosangehalt des Guignet-Holzzellstoffes bei den verschiedenen Fällungsmitteln. Die Einwirkungszeit von Schwefelsäure auf Holzzellstoff betrug im allgemeinen 5 Stunden, die bei 1. (Fällmittel Wasser)  $2\frac{1}{2}$  Stunden.

Tabelle 2.

Pentosangehalt des Guignet-Holzzellstoffes in Prozent.  
1. Zellstoff (g): Schwefelsäure (ccm) = 1 : 7.  
2. Zellstoff (g): Schwefelsäure (ccm) = 1 : 17.

	Fällmittel		
	Wasser	Äther	Alkohol
1	1,76	1,18	—
2	0,56	0,92	0,23

### Guignet-Cellulose aus Fichtenholz.

Auch aus der verholzten Faser läßt sich die Cellulose mittels der Guignet-Reaktion herauslösen. Zu den Versuchen wurde Fichtenholz verwandt, das in einer Excelsormühle zur Teilchengröße des groben Sägemehls vermahlen war. Auf 1 g Holz wurden 7 ccm Schwefelsäure verwandt. Die Lösung vollzog sich verhältnismäßig rasch. Man kann die Reaktion nach 3—5 Stunden als beendet ansehen. Wie die unten beschriebene nähere Untersuchung bezüglich Pentosangehalt und Höhe der Ligninwerte ergab, genügen diese Zeiten für einen Aufschluß. Aus der Schwefelsäurelösung, welche von dem Ligninrückstand durch Absaugen durch Asbest getrennt war, wurde die Guignet-Holzzellulose in der oben skizzierten Weise gefällt.

Auch in diesem Falle ist der Rückgang der Pentosawerte außerordentlich groß. Von dem Pentosangehalt von 10,28 % des Holzes selbst sinkt der Wert auf 1,94 % bei dreistündiger und auf 1,37 bei fünfstündigem Behandlung mit Schwefelsäure. Bezuglich der Kupferzahl konnte man bei der Guignet-Holzzellulose eine geringere erwarten als beim Guignet-Holzzellstoff, denn das Holz hat noch nicht die Druckkochung durchgemacht wie der Holzzellstoff. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Kupferzahl der Guignet-Cellulose entspricht dem beim Guignet-Holzzellstoff erhaltenen Werte.

Das bei dem Herauslösen der Cellulose zurückbleibende Lignin wurde in einer Menge von 29—30 % erhalten. Dieser normale Wert läßt darauf schließen, daß die Cellulose quantitativ herausgelöst wurde.

Es ist übrigens beabsichtigt, das mit Hilfe der Guignet-Reaktion gewonnene Lignin einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, ein etwas weniger durch Abspaltung bzw. durch Aggregation oder Polymerisation verändertes Lignin zu erhalten, als es nach der Methode von Willstätter oder mit Hilfe der 72 %igen Schwefelsäure möglich ist.

Die Beständigkeit auch der Guignet-Holzzellulose, gelöst in 62,5 %iger Schwefelsäure, ist nicht groß. Nach 24 stündigem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser, Alkohol oder Äther kaum noch etwas aus. Die Guignet-Holzzellulose muß also weiter abgebaut sein, vielleicht bis zum Traubenzucker.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde eine Verzuckerung des Holzes mittels Schwefelsäure von Guignet-Konzentration durchgeführt. 100 g Holz (lufttrocken) blieben mit 400 ccm = 261,4 g Schwefelsäure (62,53 %) eine Woche unter gelegentlichem Durchkneten stehen. Dann wurde das Lignin abfiltriert, das Filtrat mit gewöhnlichem Wasser auf 8 Liter verdünnt, so daß die Lösung 2 %ig an Schwefelsäure war. Diese Lösung wurde am Rückfluß 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Jetzt wurden 35,84 g reduzierende Substanz (= 41 % des absolut trockenen Holzes) nach der Methode von Allihn nachgewiesen. Bei längerem Kochen ging diese Ausbeute wieder etwas zurück. Nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat wurde die auf 800 ccm eingedampfte Zuckerlösung mit Bäckereihefe in üblicher Weise vergoren. Es wurden 15,88 g Alkohol = 20,13 ccm erhalten, ein Wert, der weit über dem der technischen Ausbeute von 7 l aus 100 kg Holz liegt. Eine technische Durchführung des Verfahrens kommt im Hinblick auf den Wert der großen Schwefelsäuremengen nicht in Betracht, auch nicht bei Anwendung der halben der oben angegebenen Säuremenge, die noch zur Verzuckerung ausreichen dürfte. Eine Wiedergewinnung der Schwefelsäure etwa durch Osmose dürfte erheblichen Schwierigkeiten begegnen.

nen Holzes) nach der Methode von Allihn nachgewiesen. Bei längerem Kochen ging diese Ausbeute wieder etwas zurück. Nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat wurde die auf 800 ccm eingedampfte Zuckerlösung mit Bäckereihefe in üblicher Weise vergoren. Es wurden 15,88 g Alkohol = 20,13 ccm erhalten, ein Wert, der weit über dem der technischen Ausbeute von 7 l aus 100 kg Holz liegt. Eine technische Durchführung des Verfahrens kommt im Hinblick auf den Wert der großen Schwefelsäuremengen nicht in Betracht, auch nicht bei Anwendung der halben der oben angegebenen Säuremenge, die noch zur Verzuckerung ausreichen dürfte. Eine Wiedergewinnung der Schwefelsäure etwa durch Osmose dürfte erheblichen Schwierigkeiten begegnen.

Die vorstehend in gewisser Hinsicht beschriebenen Guignet-Cellulosen bedürfen natürlich noch einer weiteren Charakteristik, insbesondere in optischer Beziehung z. B.: Feststellung des Röntgendiagrammes usw. Das hiesige Institut verfügt nicht über einschlägige Einrichtungen, so daß uns die Fortsetzung der Arbeit in dieser Richtung leider unmöglich ist. [A. 73.]

### Untersuchungen mit der Analysenquarzlampe. Lumineszenzanalyse.

Von Dr. RUDOLF ROBL, Breslau.  
Chemisches Institut der Universität Breslau.  
(Eingeg. 28. Jan. 1926.)

Im Jahre 1910 zeigte H. Lehmann<sup>1)</sup>, daß man an vielen organischen und einigen anorganischen Stoffen bei Erregung mit ultraviolettem Licht sichtbare Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz beobachten kann, wenn man dafür sorgt, daß das dem ultravioletten Licht beigemischte sichtbare Licht ausgeschaltet wird; andernfalls überstrahlt letzteres die Erscheinung. Lehmann stellte ein Filter her, welches für ultraviolette Strahlen durchlässig ist, während fast alles Licht des sichtbaren Teiles des Spektrums absorbiert wird. Er bediente sich als Lichtquelle eines Eisen-, später eines Nickellichtbogens und verwendete als Filter Gefäße aus Jenaer Blau-Uviolglas, die er mit Kupfersulfatlösung füllte und deren Außenwände er mit dem schon von Wood<sup>2)</sup> als Lichtfilter benutzten Nitrosodimethylanilin präparierte. Um die Fluoreszenzerscheinungen auch an sehr geringen Mengen beobachten zu können und sie auch für die Mikroskopie, besonders für die Histologie, nutzbar zu machen, konstruierte Lehmann ein Fluoreszenzmikroskop<sup>3)</sup>, bei dem die Objekte mit filtriertem, reinem ultraviolettem Licht in geeigneter Weise beleuchtet werden.

Schon Lehmann hatte die Absicht, dieses filtrierte ultraviolette Licht zur Identifizierung chemischer Substanzen oder zur Prüfung ihrer Reinheit zu benutzen. Er beobachtete<sup>4)</sup>, daß reine anorganische Präparate nur sehr schwache Fluoreszenz zeigen, daß dagegen unreine Handelsware oft stark fluoresziert<sup>5)</sup>. Das in Stangen geschmolzene Ätznatron leuchtet bei Bestrahlung rötlich-weiß, bei schnellem Entfernen aus dem Strahlbereich leuchtet es grün nach. Auch bei Pottasche, Borsäure und Sublimat treten Leuchterscheinungen auf. Den Beobachtungen Lehmanns ging O. Wolf<sup>6)</sup> nach und be-

<sup>1)</sup> H. Lehmann, Phys. Z. 11, 1039 [1910].

<sup>2)</sup> Wood, Phil. Mag. (6) 5, 257 [1903].

<sup>3)</sup> H. Lehmann, Z. f. wiss. Mikroskopie 30, 417; K. Reichert, Phys. Z. 12, 1010 [1911].

<sup>4)</sup> H. Lehmann, Phys. Z. 13, 35 [1912].

<sup>5)</sup> Es muß wohl folgerichtiger heißen „phosphoresziert“.

<sup>6)</sup> O. Wolf, Ch. Ztg. 36, 197, 1039 [1912].

nutzte die Lehmannsche Anordnung zur sogenannten Lumineszenzanalyse. Er fand, daß die Fluoreszenz der käuflichen Pottasche durch Verunreinigungen von Kaliumsulfid und organischen Stoffen bedingt war. Reines Sublimat zeigte keinen Leuchteffekt; die an manchen Präparaten oberflächlich auftretende gelbrote Fluoreszenz war durch Kalomel verursacht. Es handelte sich beim Kalomel um echte Fluoreszenz ohne jedes Nachleuchten, die auch an mehrfach umsublimierten Präparaten zu beobachten war. Es gelang ihm die Bildung von Kalomel beim Verreiben von Sublimat und Quecksilber durch das Auftreten der gelbrot fluoreszierenden Quecksilber-Lampe zu zeigen. Auch Mercurobromid zeigte ähnliche Fluoreszenz.

Seit 1912 ist dieses Gebiet anscheinend nicht mehr bearbeitet worden. Neuerdings werden nun solche Untersuchungen dadurch erleichtert, daß die Quarzlampe unter dem Namen Analyse-Quarzlampe einen Apparat in den Handel bringt, bei dem durch ein besonderes Glas von dem Lichte einer Quarz-Quecksilber-Lampe nur der Wellenbereich von etwa 440—280  $\mu\mu$  hindurchgelassen wird<sup>7)</sup>. Während von anderer Seite<sup>8)</sup> festgestellt worden ist, daß die Lampe zur Erkennung bzw. Beurteilung von Mineralöl, Perlen, Papier, Geweben und Farbstoffen sehr brauchbar ist, stellte ich mir die Aufgabe, ihre Verwendungsmöglichkeit für chemische, speziell analytische Zwecke zu prüfen.

Meine Arbeitsweise war die folgende. Eine geringe Menge der betreffenden Substanz<sup>9)</sup> wurde auf Tontellerscherben im verdunkelten Zimmer von oben her mit dem ultravioletten Licht bestrahlt, und die auftretende Leuchterscheinung wurde subjektiv beobachtet.

Zur Beobachtung des Spektrums des Fluoreszenzlichtes benutzte ich nachstehende Anordnung. Das Filter wurde in das seitliche Fenster der Analysenlampe eingesetzt, und das nun horizontal austretende ultraviolette Licht von einem Hohlspiegel aufgefangen, der eine zentrale, etwa 1 cm weite Bohrung besaß. Die Entfernung zwischen Lampe und Hohlspiegel betrug etwa  $1\frac{1}{4}$  m.

In den Brennpunkt des Hohlspiegels wurde mit Hilfe einer mit dem Spiegel festverbundenen Klammer die zu untersuchende Substanz gebracht, die sich in einem dünnwandigen Gläserchen von etwa 1 cm Durchmesser befand<sup>10)</sup>. Die an dem Präparat auftretende Fluoreszenz konnte durch die zentrale Bohrung des Hohlspiegels mit einem Spektroskop beobachtet werden. Mir stand nur ein v. Langsches Spektrometer zur Verfügung. Mit Hilfe der Wasserstoff-, Kalium- und Quecksilberlinien wurde eine Wellenlängenkurve aufgenommen, indem auf Millimeterpapier auf der Abszisse die Winkelgrade, auf der Ordinate die Wellenlängen in  $\mu\mu$  aufgetragen wurden. Aus dieser Kurve wurde dann nach Ablesung der Winkel die Ausdehnung der betreffenden Spektren ermittelt. Infolge der subjektiven Beobachtung, der Lichtschwäche des Instrumentes und der damit zusammenhängenden ziemlich großen Breite des Spaltes sind die angegebenen Zahlen für die Ausdehnung der Banden nur als rohe Werte zu betrachten. Die Versuche wurden im verdunkelten Zimmer ausgeführt; das seitlich am Hohlspiegel vorbeigehende Licht wurde abgeschirmt. Die gefundenen Werte werden bei den einzelnen fluoreszierenden Stoffen mitgeteilt.

Alle untersuchten anorganischen und organischen Stoffe konnten in drei Klassen eingeteilt werden.

1. Der Stoff erschien dunkel auf dunkelvioletten Tonscherben oder zeigte einen kaum merklichen bläulichen Schimmer. (Indifferenter Stoff.)

2. Der Stoff leuchtete in einer mehr oder weniger

intensiven Farbe; beim schnellen Entfernen aus dem Strahlbereiche erlosch das Leuchten augenblicklich. (Fluoreszierender Stoff.)

3. Der Stoff leuchtete in einer mehr oder weniger intensiven Farbe; beim schnellen Entfernen aus dem Strahlbereich war ein Nachleuchten in derselben oder einer anderen Farbe zu beobachten. (Phosphoreszierender Stoff.)

Von den untersuchten anorganischen Stoffen gehörten die meisten nach Klasse 1, und zwar:

Alle Metalle und folgende Verbindungen:

Na-Chlorid, -Chlorat, -Jodid, -Sulfat, -Sulfat, -Hydrosulfat, -Pyrosulfat, -Nitrit, -Nitrat, -Sek.-Phosphat, -Pyrophosphat, -saures-Pyroantimonat, -Sulfantimonat, -Arsenat, -Arsenit, -Trithionat, -Molybdat, -Selenit, -Stannat.

K-Chlorid, -Chlorat, -Sulfat (ganz rein), -Nitrat, -Permanaganat, -Bichromat, -Karbonat (ganz rein), -Hydroxyd (ganz rein).

Rb-Chlorid, -Sulfat. Cs-Chlorid, -Sulfat, -Al-Sulfat.

Cu(II)-Sulfat, -Acetat, -Carbonat, Arsenat. Ag-Chlorid, -Bromid, -Jodid, -Nitrat. Au-Chlorid.

Be-Sulfat, -Carbonat, Beryll. Mg-Oxyd, -Sulfat, -Phosphat, -Ammoniumphosphat. Ca-Oxyd, -Hydroxyd, -Fluorid, -Chlorid, -Bromid, -Jodid, -Jodat, -Sulfat +  $\frac{1}{2}$  aq., -Sulfat + 2 aq., -Sulfat, -Nitrat, -Prim. -Phosphat, -Carbonat, -Plumbit. Chlorkalk.

Sr-Oxyd, -Nitrat, -Sulfat, -Dithionat. Ba-Oxyd, -Hydroxyd, -Chlorid, -Bromid, -Selenit. Zn-Sulfat, -Sulfid. Cd-Oxyd, -Fluorid, -Chlorid, -Sulfat, -Sulfid, -Carbonat. Hg(1)-Jodid, -Sulfat, -Nitrat. Hg(2)-Nitrat, -Sulfat. Borsäure. Al-Fluorid, -Chlorid, -Nitrat. Y-Sulfat. Ti-Chlorid, -Sulfat, -Sulfat, -Sulfid, -Alaun. Si-Dioxyd. Titansäure, Ti-Hydroxyd, Zirkon (Mineral), Zr-Nitrat. Th-Hydroxyd, -Nitrat. Sn(2)-Oxyd, -Hydroxyd, -Sulfat. Sn(4)-Oxyd, -Hydroxyd, -Chlorid, -Bromid, -Sulfid. Pb-Oxyd, -Peroxyd, -Carbonat, -Jodid. Ammonium-Nitrat, -Sulfat, -Carbonat. Hydroxylamin-Chlorid, -Sulfat, -Nitrat. Phosphor (weiß und rot) Phosphorpentasulfid. As-Trisulfid. Sb-Sulfat, -Penta-sulfid. Bi-Oxyhydrat, -Oxychlorid, -Carbonat. Vd. Bleivanadinit, Ammonium-Metavanadinit, Nb-Säure, -Chlorid, -Sulfid. Ta-Sulfid. Schwefel (rhombisch, monoklin, in CS<sub>2</sub> unlöslich), Schwefelblumen, -Trioxyd. Selen. Cr(3)-Oxyd, -Sulfat. Cr-Trioxyd. Mo-Trioxyd. Mn(2)-Chlorid, -Bromid, -Sulfat. Fe(2)-Chlorid, -Sulfat, -Phosphat. Ni(2)-Oxyd, -Hydroxyd, -Sulfid, Hexamminnickelbromid. Co(2)-Chlorid, -Sulfat, Luteokobalt-nitrat. Ce-Nitrat, -Oxychlorid, -Oxalat. Pr-Nitrat. Nd-Nitrat. Dy-Nitrat. Os-Säure.

Die in der zweiten Gruppe zusammengefaßten Stoffe zeigten bei der Bestrahlung einen mehr oder weniger intensiven Leuchteffekt. Da bei raschem Entfernen der Substanz aus dem Strahlbereich ein Nachleuchten nicht zu beobachten war, habe ich dieses Leuchten als Fluoreszenz bezeichnet und glaube, daß es sich um eine Eigenschaft der reinen Stoffe handelt, während ein Nachleuchten, also eine Phosphoreszenz auf Grund der Arbeiten von Lenard und Thiede immer auf Verunreinigungen schließen läßt. Außer bei Uranylverbindungen und verschiedenen Platin- und Kupfer-Doppelcyaniden, deren Fluoreszenz schon seit langem bekannt und mehrfach untersucht worden ist, beobachtete ich bei folgenden Substanzen deutliche Fluoreszenz: Bleichlorid, Bleibromid, Bleisulfat, Cuprojodid, Mercurochlorid, Mercurobromid, Calcium-, Strontium-, Bariumpyrovanadinat, Thalliumcarbonat, Zinkoxyd und Bariumsulfid. Einige von diesen fluoreszierenden Stoffen, bei denen es leicht möglich war, wurden scharf gereinigt; aber die Intensität und die Farbe des Leuchtens änderte sich nicht. Die in Wasser löslichen Bleisalze wurden durch oftmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Dabei zeigte es sich, daß der Farbton und die Intensität des Leuchtens bei den einzelnen Portionen sich nicht änderten. Aus solchem gereinigten Bleichlorid wurde durch Fällung mit konz. reiner Schwefelsäure Bleisulfat dargestellt, dessen Fluoreszenz sich nicht unterschied von einem Präparat, das durch Umsetzung von mehrfach umgefäß-

<sup>7)</sup> Eine Beschreibung der Lampe befindet sich bei L. J. Busse, Ultraviolette Strahlen und ihre Eigenart. Sollux Verlag, Hanau 1925. S. 30.

<sup>8)</sup> A. F. Kitching, The analyst. [1922] 106.

<sup>9)</sup> Es handelte sich nur um feste Körper.

<sup>10)</sup> Dünnes Glas störte die Erscheinung nicht.

tem Bleicarbonat mit konz. reiner Schwefelsäure erhalten worden war. Die genannten Bleisalze zeigten eine hell-sandfarbene Fluoreszenz, deren Intensität aber nicht ausreichte, um die Ausdehnung des Fluoresenzspektrums zu messen.

Das Cuprojodid wurde aus mehrfach umkristallisiertem Kupfersulfat und reinem Kaliumjodid unter Zusatz von schwefriger Säure gewonnen. Die Fluoreszenzfarbe war violett. Im Spektroskop beobachtete ich eine schmale Bande im Violett, die sich von etwa 4210—4040 Å erstreckte. Nach kurzem Erhitzen des Cuprojodids auf etwa 150° fluoreszierte es nach dem Abkühlen rot, um nach einiger Zeit wieder violett zu leuchten.

Mercurochlorid und Mercurobromid zeigten intensive gelbrote Fluoreszenz, die auch schon O. Wolf<sup>11)</sup> beobachtet hatte. Das Mercurochlorid und -bromid war durch Fällung wässriger Lösungen von reinem nicht leuchtendem Mercuronitrat mit chemisch reinem NaCl und KBr erhalten worden. Beide Salze zeigten dasselbe Spektrum. Ich konnte zwei Banden beobachten, von denen die eine von etwa 6850—6500 Å und die zweite von etwa 6370—5040 Å reichte.

Bei höheren Temperaturen verlieren alle genannten Substanzen die Fluoreszenzfähigkeit, um sie nach dem Abkühlen wieder zu erlangen.

Thalliumcarbonat wies eine grünlichgelbe Fluoreszenz auf. Im Spektroskop war ein verblaßtes kontinuierliches Spektrum zu sehen, das von etwa 6200—4830 Å reichte.

Reines Zinkoxyd, das durch Verbrennung von chemisch reinem Zink (Kahlbaum) im Porzellantiegel an der Luft dargestellt war, zeigte deutlich helle, kanariengelbe Fluoreszenz. Das Fluoresenzspektrum besteht aus einer schmalen Bande, die von etwa 5460—5030 Å reicht. Wenn aus einer salzauren Lösung desselben Zinks durch Natriumcarbonat das Carbonat ausgefällt und dieses zum Oxyd verglüht wurde, erschien die Fluoreszenzfarbe matter und dunkler gelb. Die Fluoreszenzfarbe des Zinkoxyds ist im Farnton sehr ähnlich der Gelbfärbung, die das Oxyd bei starker Erhitzung zeigt.

Die Calcium-, Strontium- und Bariumsalze der Pyrovanadinsäure<sup>12)</sup>, die beim Erhitzen ebenfalls gefärbt erscheinen, zeigten auch sehr deutliche Fluoreszenz. Die Fluoreszenzfähigkeit scheint der Pyrovanadinsäure zuzukommen und wird durch die genannten Metalle derart beeinflußt, daß das Calciumsalz schwach rotbraun, das Strontiumsalz deutlich citronengelb und das Bariumsalz hellgelb leuchtet. Die Intensität des Calciumsalzes war zu gering, um eine Messung des Spektrums zu gestatten. Das Fluoresenzspektrum des Strontiumsalzes erstreckt sich von etwa 6000—4830 Å, das des Bariumsalzes von 6000—4570 Å.

Schwefelbarium fluoreszierte intensiv rötlich, sein Fluoresenzspektrum erstreckte sich von etwa 6330 bis 4750 Å. Ein Nachleuchten war auch bei sehr schnellem Entfernen aus dem Strahlenbereich der Lampe nicht zu sehen. Sobald das Präparat aber fünf Minuten mit der Gebläseflamme geäglüht wurde, zeigte es nach dem Abkühlen einen gelblichen Leuchteffekt und starkes Nachleuchten.

Von den vielen untersuchten anorganischen Stoffen zeigen also nur relativ wenige sichtbare Fluoreszenz im Lichte der Analysenquarzlampe und irgendwelche beson-

dere Beziehungen zwischen diesen Stoffen scheinen nicht zu bestehen, außer daß sich einige Elemente mit benachbarter Atomnummer darunter finden: nämlich Cu (29), Zn (30) und Hg (80), Tl (81), Pb (82).

Die Analysenquarzlampe ist aber ein bequemes und wichtiges Hilfsmittel, um die Reinheit chemischer Stoffe schnell festzustellen, und dürfte sich für alle Stellen, die sich mit Materialprüfung befassen, als nützlich erweisen.

Die folgenden drei Beispiele mögen zeigen, in welchem Maße die Analysenquarzlampe sich zur Materialienprüfung eignet.

a) Ein Präparat von technischem Kaliumhydroxyd (in Schuppen) zeigte im Lichte der Analysenlampe unter der indifferenten Hauptmenge mehr oder minder große leuchtende Stückchen, die mit der Pinzette ausgelesen werden konnten. Sie lösten sich nur schwer in Wasser und schmolzen beim Erwärmen auf dem Platinblech rasch unter Entwicklung brennbarer Gase. Als die Stückchen unter Erwärmung und Zusatz von Salzsäure im Wasser gelöst wurden, und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt wurde, verblieb nach dem Verdunsten des Äthers ein wachsartiger weißer Stoff, der auf dem Platinblech restlos verbrannte. Auf eine nähere Untersuchung dieses Stoffes wurde verzichtet. Diese optisch festgestellte Verunreinigung des Präparates war vorher bei Benutzung nicht bemerkt worden.

b) Eine Probe von käuflichem Ferrocyankalium in kleinen Kristallen, die auch bei sorgfältiger Durchmusterung mit den Augen einen völlig homogenen Eindruck machte, wies bei Bestrahlung mit dem Lichte der Analysenquarzlampe eine große Zahl bläulich leuchtender Teilchen auf, die bequem mit einer Pinzette ausgelesen werden konnten. Aus einer Probe von 100 g konnten etwa 2,5 g gelbgrünlich nachleuchtende Stückchen gewonnen werden. Sie erwiesen sich als Kaliumsulfat, welches durch sehr geringe Mengen eines anderen Stoffes, wahrscheinlich einer Cyanverbindung, verunreinigt war. (Daher die Phosphoreszenz!)

Nach dem Glühen im Platintiegel und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser zeigte das durch Auskristallisieren erhaltenen Kaliumsulfat keinen Leuchteffekt mehr.

c) Schließlich fand ich, daß die Analysenquarzlampe eine schnelle Prüfung der Lithopone auf ihre Lichtechtheit erlaubt. Von sechs Proben Lithopone der Silesia, Verein chemischer Fabriken Saarau, die mir durch Dr. Mantel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, zeigten die als lichtecht bezeichneten Muster im Lichte der Analysenquarzlampe einen kakaobraunen Farnton, während die als lichtunecht erkannten Proben grünlichgelb erschienen, und nach dem Entfernen aus dem Strahlenbereich längere Zeit grünlich-gelb nachleuchteten. Diese letztere Erscheinung dürfte mit allem Vorbehalt zu dem Schluß berechtigen, daß die Lichtunechtheit durch das Vorhandensein gewisser Verunreinigungen in geringer Menge bedingt ist. Lenard und Tieke haben nämlich mit einer großen Zahl von Mitarbeitern festgestellt<sup>13)</sup>, daß das Nachleuchten der so genannten Phosphore immer bedingt ist durch das Vorhandensein geringer Mengen von Verunreinigung in der betreffenden leuchtenden Substanz. So erklärt sich wohl auch das von mir beobachtete Leuchten bzw. Nachleuchten bei Präparaten von käuflichem Kaliumhydroxyd,

<sup>11)</sup> O. Wolf, Ch. Ztg. 36, 197, 1039 [1912].

<sup>12)</sup> Die drei Präparate wurden mir in freundlicher Weise von Dr. Schramm im analysenreinen Zustande zur Verfügung gestellt; ihre Darstellungsweise ist noch nicht veröffentlicht.

<sup>13)</sup> Vgl. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. 2. Aufl. Kap. VII. Jul. Springer, Berlin 1923.

Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Lithiumhydroxyd, Borsäure, Arsentrioxyd, Arsensäure, Pyroarsensäure und Phosphorpentoxyd. Auch Präparate von käuflichem Aluminiumoxyd zeigten einen gelbroten Leuchteffekt, dagegen leuchtete geglühtes Aluminiumoxyd, das aus alkalium- und schwefelfreiem Aluminiumnitrat durch Fällung mit Ammoniak dargestellt war, nicht.

**Zusammenfassung.** Es wurde das Verhalten einer großen Zahl von Elementen und anorganischen Verbindungen im Lichte der Analysenquarzlampe untersucht und die Fluoreszenz von Bleichlorid, Bleibromid, Bleisulfat, Kuprojodid, Mercurochlorid, Mercurobromid, Thalliumcarbonat, Barium-, Strontium-, Calciumpyrovandinat, Zinkoxyd und Schwefelbarium festgestellt. Die Fluoreszenzspektren wurden, soweit es ging, in Annäherung ermittelt. Es wurde ferner festgestellt, daß die Analysenquarzlampe ein wertvolles Hilfsmittel zur raschen Feststellung der Reinheit verschiedener chemischer Produkte darstellt. Besonders wichtig erscheint mir diese Methode zur Beurteilung der Identität bzw. Reinheit, sowie als Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung fester organischer Stoffe, von denen sehr viele aliphatische als auch aromatische charakteristische Fluoreszenz aufweisen. Eine Untersuchung organischer Verbindungen im Lichte der Analysenquarzlampe habe ich bereits in Angriff genommen, doch muß hierbei erst ein sehr großes Tat-sachenmaterial herbeigeschafft werden, ehe man aus den Fluoreszenzerscheinungen Schlüsse auf die Konstitution ziehen kann.

[A. 43.]

## Eine einfache Methode zur Erkennung chemisch minderwertiger Gläser.

Von FRITZ FRIEDRICHs.

Glastechnisches Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs  
G. m. b. H., Stützerbach.

(Eingeg. 8. April 1926.)

Die bisherigen Methoden der Glasprüfung basieren hauptsächlich auf der Bestimmung des bei der hydrolytischen Spaltung des Glases frei werdenden Alkali. Dieser Spaltung geht aber stets eine Wasseraufnahme der Glasoberfläche durch Quellung voraus, und es liegt nahe, dieses erste Stadium zur Prüfung nutzbar zu machen, zumal es sich durch Rissigwerden der Oberfläche des Glases beim Erhitzen auf dunkle Rotglut erkennen läßt.

Zur Ausführung erhitzt man ein Stückchen des zu untersuchenden Glases, am besten in Form eines Röhrchens, in einem Langhalskolben aus resistentem Glase mit siedendem Wasser oder hängt das Glas an einem Draht in den Dampf eines Dampfbades, nimmt nach 12 Stunden das Glas heraus und erhitzt es in einem Porzellantiegel schnell bis zum beginnenden Erweichen. Die Oberfläche minderwertiger Gläser ist jetzt von einem Netz feiner Linien überzogen, die als Trockenrisse der vorher gequollenen Oberfläche anzusprechen sind. Dieses Netz ist bei sehr schlechten Gläsern schon nach zweistündigem Erhitzen so dicht und tief, daß die Oberfläche wie mattiert erscheint und abblättert. Bei weniger schlechten Gläsern ist diese Netzstruktur mit bloßem Auge schwer, leichter mit 100—200facher Vergrößerung erkennbar. Gute Gläser bleiben bei dieser Behandlung unverändert.

Eine Prüfung der als Material für chemische Glasgeräte verwendeten Gläser nach dieser „Trockenrißprobe“ ergab in guter Übereinstimmung mit der Jod-Eosin- und Autoklavenmethode, daß 30—40 % dieser Gläser der Gruppe der mangelhaften Gläser der hydrolytischen Klassifikation nach Mylius angehören, einige sogar noch unter dieser Klasse stehen.

[A. 74.]

## Neue Apparate.

### Ein verbesselter Apparat zur Bestimmung der Hygroskopizität.

Von S. Gericke, Oldenburg.

Bei wissenschaftlichen Bodenuntersuchungen wird häufig die Bestimmung der Hygroskopizität benutzt, wodurch nach der Rodewaldschen Hypothese diejenige Wassermenge festgestellt wird, die die Bodenoberfläche gerade mit einer Molekülschicht Wasser bedeckt. Obgleich diese theoretischen Voraussetzungen von anderen Forschern angezweifelt werden, wird die Hygroskopizitätsbestimmung doch oft ausgeführt, da sie bis zu einem gewissen Grade auch ein Urteil über den Boden gestattet. Sie eignet sich vor allem bei der Feststellung von eingetretenen Strukturveränderungen durch Frost, Hitze, Kalkdungung und anderen; dabei ist es bis zu einem gewissen Grade unwichtig, ob die Bodenoberfläche mit einer Molekülschicht Wasser oder mit mehreren bedeckt ist, wenn nur die Versuchsbedingungen gleich sind.

Die Untersuchung geht kurz folgendermaßen vor sich: Eine gewisse Menge Boden wird 5—8 Tage im Vakuum über 10 %iger Schwefelsäure stehen gelassen, danach gewogen und in einem besonderen Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, wieder gewogen, und daraus die Hygroskopizität berechnet.

Dieser  $P_2O_5$ -Vakuumexsiccator ist wie aus Fig. 1 ersichtlich folgendermaßen konstruiert: Er besteht aus einer halbkugelförmigen Schale aus Jenaer Glas von einer Dicke von 3—4 mm, der Rand ist mit feinem Schmiergel eben geschliffen. Als Deckel wird ein Messingdeckel von 0,6—0,75 mm Stärke,

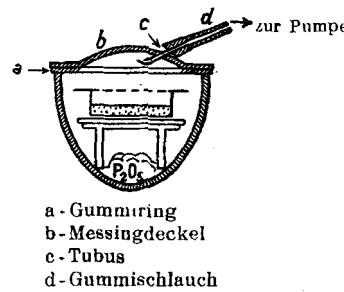


Fig. 1.

der schwach nach der Mitte gewölbt ist, benutzt. Der 1,5 cm breite Rand desselben, der auf die Gefäßwand aufpaßt, ist ebenfalls möglichst fein und plan geschliffen. An einer Seite des Deckels ist ein Tubus eingelötet, der zum Evakuieren des Gefäßes dient. Seine innere Öffnung ist nach oben gegen den Deckel gerichtet, um beim Einlassen der Luft ein Verstauben der Substanz zu vermeiden. Der Verschluß des Tubus geschieht durch Aufziehen eines dickwandigen Gummischlauches, der an seinem freien Ende mit einem Glasstopfen verschlossen wird. Um den Exsiccator zu schließen, wird zwischen Deckel und Gefäßrand, welche beide stark eingefettet werden, ein etwa 0,8 mm starker, 1—1,5 cm breiter Ring aus Paragummi gelegt. Am Boden des Gefäßes befindet sich Phosphorpentoxyd, und darüber auf einem Dreifuß in einem Schälchen die Substanz. Die Trocknung geht so vor sich, daß zunächst der Exsiccator evakuiert und dann vier Stunden in ein siedendes Wasserbad gehängt wird.

Bei diesem Apparat zeigten sich bei uns im Verlauf vieler Untersuchungen folgende Mißstände: Eine ganze Reihe von Messingdeckeln waren nicht genügend plan geschliffen, so daß sie nicht genau auf die Gummiringunterlage paßten, und infolgedessen ein Vakuum nicht zu erreichen war. Außerdem ist ein Verbiegen bei den Metalldeckeln infolge Hitze oder aus sonstigen Gründen leicht möglich. Wurden ferner Deckel und Gefäßrand stark eingefettet, um eine Dichtung zu erzielen, so wurde beim Erhitzen auf dem Wasserbade das Fett flüssig und floß teilweise in den Exsiccator und womöglich mit auf den Rand des eingesetzten Glasschälchens mit der Substanz. Am unbesteckten war die Abdichtung des Exsiccators nach dem Evakuieren mit Gummischlauch und Glasstopfen, wobei