

Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**, 1—13 [1932]. — *H. Kohl*, Sinterkorund, ein neuer keramischer Werkstoff aus reiner Tonerde; Ber. dtsh. keram. Ges. **13**, 70—84 [1932]. — *E. Albers-Schönberg*, Die Isolierstoffe der Steatitgruppe; Elektrotechn. Z. **54**, 545 [1933]. — *W. Soyck*, Eigentümlichkeiten des dielektrischen Verhaltens rutilhaltiger Kondensator-Baustoffe; VDE-Fachberichte **1935**, 129—132. — *E. Albers-Schönberg*, *W. Soyck* u. *A. Ungewiß*, Ein Fortschritt im Aufbau keramischer Dielektriken; Elektrotechn. Z. **56**, 226 [1935].

**Zement.** *I. W. Cobb*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **29**, 69, 250, 335, 399, 608, 799 [1910]. — *W. Dyckerhoff*, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde; Dissert. Leipzig 1925. — *H. Kühl* u. *H. Lorenz*, Die Kalkbindung durch die Bestandteile des Tones bei fortschreitender Erhitzung von Zementrohmehl; Zement **18**, Nr. 19, 1—22 [1929]. — *H. Kühl* u. *E. L. Meyer*, Magnesiareiche „Portland“-Zemente; Tonind.-Ztg. **58**, Nr. 1, 3, 4 [1934]. — *H. zur Strassen*, Bildungsreaktionen und Phasengleichgewichte magnesiahaltiger Klinker; Zement **25**, 218 [1936]. — *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen (11. Mittlg.); Z. anorg. allg. Chem. **218**, 211 [1934]. — *Imm. Weyer*, Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung. Ein Beitrag zur Theorie des Zementbrennens und zur Konstitution des Portlandzementklinkers; Dissert. Kiel 1930. — *K. Hild* u. *G. Trömel*, Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand; Z. anorg. allg. Chem. **215**, 333—344 [1933]. — *R. H. Bogue*, *W. C. Hansen* u. *L. T. Brownmiller*, Studies on the System Calcium Oxide—Alumina—Ferric Oxide; J. Amer. chem. Soc. **50**, 396 [1928]. — *F. M. Lea* u. *T. M. Parker*, The quaternary system  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—F}_2\text{O}_3$  in relation to cement technology; Dep. sci. ind. Res., Building Research Technical Paper No. 16,

1935. — *E. T. Carlson*, Der Zerfall des Tricalciumsilicats; Bur. Standards J. Res. **7**, 893—902 [1931]; Rock Products **36**, 52—55 [1931]. — *O. Schwachheim*, Versuche mit schnell und langsam abgekühltem Klinker; Zement **25**, 291 [1936]. — *S. Nagai* u. *R. Naito*, Studies on fundamental synthesis of calcium aluminates and their hydration (I—VIII, Jahrgänge 1929, 1930 und 1931) aus J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.]. — *S. Nagai*, Studies on Synthesis of Calcium Silicates; I—VII, ebenda, Jahrgänge 1931, 1932, 1933. — *S. Nagai*, Studies on Effects of Various Fluorides on Thermal Synthesis of Calcium Silicates, ebenda **39**, Nr. 4 [1936].

#### Nachtrag.

Die mehrfach angeführten grundlegenden Arbeiten von *J. W. Cobb* tragen den gemeinschaftlichen Titel; „Die Synthesen von Glasurmassen, Glas oder anderen komplexen Silicaten“; J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **29** [1910]. Sie umfassen die folgenden Einzelabhandlungen:

- I. Die Reaktion zwischen Kalk und Kieselsäureanhydrid, I. c. S. 69—74.
- II. Die Einwirkung von Kalk auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde, I. c. S. 250—259.
- III. Die Reaktion zwischen festen Oxyden, I. c. S. 335—336.
- IV. Die Einwirkung von Soda auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde, I. c. S. 399—404.
- V. Die Gemische aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure zu je drei Bestandteilen, I. c. S. 608—614.
- VI. Das Gemisch aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure, I. c. S. 799—802.

Ausführliche Referate im Chem. Ztrbl. **1910**, I, 2142—2144, II, 1098—1099. [A. 118.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über einen neuen spektrographischen Nachweis des Fluors.

(Vorläufige Mitteilung)

Von Dr. W. PAUL.

(Eingeg. 14. Oktober 1936.)

Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie, Erlangen.

Vergiftungen mit Salzen des Fluorwasserstoffs und Kieselfluorwasserstoffs sind erst seit der Verwendung von Kieselfluornatrium als Konservierungs- und Desinfektionsmittel bekannt geworden; daher wurden diese Salze durch Gesetz dem freien Verkehr entzogen. Heute liegen zahlreiche Angaben über die Wirkung fluorhaltiger Verbindungen auf den tierischen Organismus in der Literatur vor. Mit Hilfe der in der forensischen Chemie verwendeten Ätzprobe können noch etwa 0,05 mg Fluor nachgewiesen werden; Glasätzungen sind aber bei kleinen Fluormengen nur mit dem Vergrößerungsglas einwandfrei zu erkennen und vor dem Richter kein so überzeugendes corpus delicti wie z. B. ein Arsenspiegel.

Ein „objektiverer Fluornachweis“ auf Grund der zahlreichen Bestimmungsverfahren aus der analytischen Praxis (colorimetrische, maßanalytische, fällungsanalytische und gasanalytische Bestimmung, Austreiben des Fluors in Form von  $\text{SiF}_4$  und HF, schließlich auch Beobachtung der Veränderung des Absorptionsspektrums von Methämoglobin durch Fluoride), war in der toxikologisch-chemischen Analyse bisher nicht möglich.

An und für sich könnte man organische Substanzen, Knochen, Zähne oder innere Organteile, nach geeigneter Vorbehandlung auf ihren Gehalt an Fluor direkt prüfen, wenn das Fluor ein geeignetes Emissionsspektrum besäße; es ist aber nicht möglich, die auf Fluor zu prüfende Substanz auf eine Elektrode zu bringen und das Emissionsspektrum des Fluors zu photographieren. Da jedoch das Silicium ein charakteristisches Emissionsspektrum besitzt,

versuchte man, das Fluorid in üblicher Weise in Siliciumtetrafluorid überzuführen, den Gehalt an Silicium spektralanalytisch zu bestimmen und hieraus auf den Gehalt der Substanz an Fluorid zu schließen. Es handelte sich nur darum, die dem Fluor entsprechende Menge Silicium in eine zur Aufnahme des Emissionsspektrums geeignete Form zu bringen.

Versuche mit einer offenen Tellerelektrode aus Kupfer, die in einer Vertiefung einen Tropfen Kalilauge enthielt, in der das Siliciumtetrafluorid hydrolysiert wurde, brachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Um Verluste zu vermeiden, muß das Siliciumtetrafluorid in einem geschlossenen Behälter hydrolysiert und dieser ebenfalls mit verfunkt werden. Die Behältersubstanz, in welche das zu verfunkende Silicat eingebettet werden sollte, mußte demnach eine vollkommen homogene Verteilung des Silicats gewährleisten, im Funken selbst beständig sein und ein möglichst linienarmes Spektrum besitzen, um die Linien des Siliciums bequem auffinden zu können. Diese Bedingungen erfüllt Bleioxyd befriedigend. Es greift in geschmolzenem Zustande Silicat sehr leicht an, und bei Gegenwart von etwas Borsäureanhydrid verteilt sich Silicat vollkommen gleichmäßig in der Schmelze, die beim Abkühlen zu einem gelben, homogenen Glas erstarrt. Durch Eintauchen eines an seinem Ende becherförmig profilierten massiven Stabes in eine Bleioxyd-Borsäureanhydrid-Schmelze und rasches Abkühlen des Stabes wurden kleine Becher aus Blei-Bor-Glas hergestellt, ebenso passende Deckel und Einleitungsrohre. Der Deckel

verhindert das Versprühen von Flüssigkeitsteilchen durch die aufsteigenden Gasbläschen, das (abnehmbare) Ende des Einleitungsrohres darf bei der späteren Verfärbung nicht fehlen, da sich Silicat daran festsetzen kann. Die Blei-Bor-Schmelze wurde im Platintiegel ausgeführt, als Material für die Gußformen eignet sich reines Nickel; beide wurden auch bei höherer Temperatur (700°) der Schmelze nicht angegriffen. Bei der praktischen Ausführung des Fluornachweises sind die erforderlichen Formen natürlich bereits vorhanden, so daß die zeitraubende Herstellung wegfällt.

Der Fluornachweis gestaltet sich also folgendermaßen. Das aus der Analysesubstanz mit Quarzsand und Schwefelsäure sich entwickelnde Siliciumtetrafluorid wird durch ein Einleitungsrohr, welches an seinem Ende eine Capillare aus Bleiglas trägt, in den Glasbecher übergetrieben und hier in einigen Tropfen Kalilauge hydrolysiert. Der Becher trägt einen Glasdeckel, durch dessen Öffnung die Bleiglascapillare des Einleitungsrohres in das Innere des Bechers mündet und in die Flüssigkeit eintaucht. Nach Beendigung der Reaktion werden Becher, Deckel und Einleitungsrohr im Trockenschrank getrocknet und dann in einem kleinen Platintiegel zusammengeschmolzen. Das vorhandene Silicat verteilt sich homogen in der Schmelze, und man erhält nach dem Abkühlen ein gelbes, durchsichtiges Glas, von welchem ein beliebiger Teil verfärbt werden kann. Ein an seinem Ende etwas muldenförmig gebohrtes Stück Kupferdraht wird im Gebläse zur Rotglut gebracht und hierauf in die Vertiefung ein Stück des zu

analysierenden Glases eingelegt. Dieses schmilzt sofort zusammen, breitet sich gleichmäßig aus, und nach dem Erkalten erhält man eine Elektrode, die das Silicat als festen Glasüberzug enthält.

Mittels Stufenblende werden hierauf in Abstand zwei Emissionsspektren (Spektrum 1 und 3) von etwas Kaliumhaltigem Blei-Bor-Glas und zwischen beiden das Emissionsspektrum des zu untersuchenden Glases (Spektrum 2) photographiert. Zur Orientierung dient das mitphotographierte Eisenspektrum. Charakteristisch für Silicium können nur in Spektrum 2 auftretende Spektrallinien sein. Die Linien von Kalium, Blei und Bor gehen durch alle drei Spektren hindurch. Treten im zweiten Spektrum Siliciumlinien auf, so ist die ursprüngliche Anwesenheit von Fluor in der Analysesubstanz erwiesen, und zwar wird so viel Silicium nachgewiesen werden können, wie Fluor vorhanden war. Mit Hilfe der letzten Linien konnten bisher unter Berücksichtigung der gegebenen Fehlermöglichkeiten 40—50 γ Silicium, entsprechend 110—120 γ Fluor mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Untersuchungen über Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration usw. werden fortgesetzt.

Diese Methode des spektrographischen Nachweises von Fluor ist mit einfachen Mitteln in jedem mit Spektrographen ausgestatteten Laboratorium durchzuführen, und die photographische Platte stellt im Falle der Fluorbestimmung ein ebenso unbestechliches und sichtbares Dokument dar wie der Arsenspiegel. [A. 130.]

## GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

**Verwendung von wissenschaftlichen Arbeiten zur Wirtschaftswerbung** (Verlautbarung des Werberates der deutschen Wirtschaft<sup>1)</sup>). Vielfach werden wissenschaftliche Arbeiten, z. B. Sonderdrucke aus Zeitschriften, zur Wirtschaftswerbung benutzt. Beliebte sind vor allem Veröffentlichungen von Ergebnissen wissenschaftlicher Versuche, bei denen das Erzeugnis der werbenden Firma im Verhältnis zu Wettbewerbszeugnissen besonders gut abgeschnitten hat.

Der Werberat hat in einem solchen Fall folgende Stellung eingenommen:

Selbstverständlich steht es wissenschaftlichen Instituten jederzeit frei, die Wirksamkeit verschiedener untersuchter Präparate in sachlicher Form miteinander zu vergleichen. Solange dies lediglich zu wissenschaftlichen Zwecken geschieht und die Gutachten ohne jede geschäftliche Beziehung allein im Kreise von Wissenschaftlern sachlich erörtert werden, kann hierin eine Wettbewerbs- oder Werbemaßnahme nicht gesehen werden. Aber selbst Gutachten, die von völlig objektiven, wissenschaftlichen Instituten zu rein wissenschaftlichen Zwecken erstattet werden, dürfen im Wettbewerbs- und im Geschäftsleben nicht ohne jede Beschränkung verwendet werden. Nach der Rechtsprechung des Reichsgerichts kann u. U. auch die Verwendung eines rein wissenschaftlichen Gutachtens eine unlautere Werbemaßnahme sein, dann nämlich, wenn die Gutachten zum Zwecke der Werbung in unlauterer Weise verbreitet und in einem Kreise erörtert werden, für den weniger die wissenschaftliche Behandlung der Streiffrage als vielmehr die geschäftliche Auswertung des Gutachtens von Bedeutung ist. Auch die Verwendung eines streng sachlich gehaltenen wissenschaftlichen Aufsatzes zur Wirtschaftswerbung kann also den Werbungtreibenden nicht in allen Fällen freigestellt werden. Dies gilt um so mehr, wenn hinsichtlich der Sachlichkeit des Gutachtens gewisse Zweifel bestehen müssen. Solche Zweifel sind stets begründet, wenn der Gutachter geschäftlich interessiert ist oder das Erzeugnis eines Wettbewerbes in unsachlicher und herabsetzender Weise kritisiert wird. Eine derartige Werbung ist nach Ziff. 6 der 2. Bekanntmachung vom 1. November 1933 unzulässig. [GVF. 44.]

<sup>1)</sup> Wirtschaftswerbung S. 60.

**Hinweis auf Rohstoffe und Halberzeugnisse.** Bei dem Vertrieb von Fertigwaren kann auf die verwendeten Rohstoffe und Halberzeugnisse Bezug genommen werden. Dies darf aber nicht dazu führen, daß ein maßgeblicher Teil der Verbraucherschaft zu der irrigen Ansicht verleitet wird, der Hinweis beziehe sich auf die Herkunft des Fertigerzeugnisses aus einem bestimmten Unternehmen oder einem bestimmten örtlichen Gebiete. Daneben sind noch die Vorschriften über den Schutz von Namen, Firma oder Warenzeichen zu berücksichtigen (Wirtschaftswerbung 1936 H. 15, S. 86 u. H. 18/19, S. 97). [GVF. 55.]

**Übereinkommen zwischen der Fachgruppe Pharmazeutische Industrie und der Deutschen Apothekerschaft.** Vom 25. September 1936 (Pharm. Ind. 1936, H. 19, S. 398; Dtsch. Apoth. Ztg. 51, 1386 [1936]). Die Versandapotheken, die bisher für einen oder mehrere Herstellungsbetriebe den Versand von Arzneimitteln (Spezialitäten) an die Verbraucher übernahmen und so zum Teil die örtlichen Apotheken ausschaltete, darf nun noch mit einer Herstellungsfirma ein Vertragsverhältnis eingehen. Zur Verbilligung des Arzneibezeuges will die Industrie für Krankenhäuser, Ärzte usw. Großpackungen schaffen, für die ein geringerer Zuschlag als sonst zu berechnen ist. Der Vertrieb dieser Packungen muß über die Apotheken erfolgen. Die „Stada“-Präparate (von der Apothekerschaft zur Belebung der Tätigkeit in Apotheken bereitete Gemeinschaftsspezialitäten) dürfen lediglich von den Apotheken, aber weder von der Industrie hergestellt noch vom Großhandel geführt werden. Die Gemeinschaftswerbung für diese, der Zahl nach beschränkten, Mittel darf sich nicht gegen die Industrieerzeugnisse richten. Gleiches gilt in entsprechender Weise für die Werbung der Industrie gegenüber den „Stada“-Präparaten. Der Industrie liegt die Schaffung einer Zeichenrolle für pharmazeutische Spezialitäten ob, in die nur die tatsächlich neuartigen, nicht eine Nachbildung darstellenden Mittel einzutragen sind. Weiterhin soll versucht werden, die Vielheit der Packungen ein und desselben Arzneimittels durch Einheitspackungen zu ersetzen. Industrie und Apothekerschaft werden gemeinsam eine Liste der frei verkäuflichen Arzneimittel aufstellen, in die alle einwandfrei außerhalb der Apotheke zu führenden Mittel einzutragen sind. Sogenannte Firmendruckpräparate, d. h. solche