

strahlung getroffen wird. Die Fluoreszenzstrahlung ist stets mit einer Absorption kurzwelligeren Lichtes verknüpft.<sup>1)</sup> Dieser Satz hat Widerspruch erregt, doch hält Mach<sup>2)</sup> die Einwände nicht für beweisend. Der Satz gewinnt aber um so mehr an Bedeutung, da er nach neueren Forschungen auch für Röntgenstrahlen Gültigkeit besitzt. Das Fluoreszenzlicht besteht nicht aus allen Lichtern eines Farbenhalbs, ist aber auch kein monochromatisches Licht. Es kann mittels der Methode der gekreuzten Prismen in seine Komponenten zerlegt werden. Es liegt entweder in demselben Farbenhalb wie das erregende, oder auch außerhalb desselben. Als Beispiele schöner Fluoreszenz mögen angeführt werden: Fluorit von Derbyshire und Cumberland, Uranglas, Chininlösung, Chlorophyll, viele Teerfarbstoffe wie Fluorescein, Rhodamin, Eosin, Chinolinrot usw. und die damit eingetäroten Stoffe; überhaupt können alle festen, flüssigen, sogar gasförmigen (Na-Dampf)-Körper, mit Ausnahme von Porzellan, zum Fluoreszieren veranlaßt werden. Die ultravioletten Strahlen haben dabei eine ganz besondere Bedeutung, da viele Körper bei Bestrahlung ausschließlich mit diesem Licht unter Ausschaltung jeglichen sichtbaren Lichtes des Spektrums (durch das Lehmannsche Filter, bestehend aus Uviolglas, Nitrosodimethylaniin- und Kupfersulfatlösung) schön fluoreszieren. Durch Fluoreszenzlicht wird polarisiertes Licht apolarisiert, während dieses selbst polarisiert sein soll. Stark<sup>3)</sup> und Steubing, zuletzt Dr. Schanz beobachteten experimentell eine Ausschleuderung von negativen Elektronen, welche zurückfallen und dann chemische Prozesse einleiten. Jedenfalls existiert ein ganz gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt. Die Untersuchung des Fluoreszenzlichtes geschieht durch farbiges Glas (Uviolglasbeleuchtung und Durchlaßfilter); durch Entwerfen eines Spektrums auf eine Kuvette mit fluoreszierender Flüssigkeit; mittels der Methode gekreuzter Prismen. — Zwischen der chemischen Konstitution organischer Verbindungen (Teerfarbstoffe) und der Fluoreszenz sind ganz bestimmte Beziehungen aufgestellt worden. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution fester Körper sind meines Wissens noch nicht untersucht worden und noch ganz dunkel. Für Farbtonmessungen hat nun die Fluoreszenz eine ganz besondere Bedeutung. Besonders wird der Schwarzgehalt beeinflußt, aber auch der Weißgehalt und der Farbton. Die Messungen sind daher unter Ausschaltung des Fluoreszenzlichtes durch entsprechende Lichtfilter zu machen. Es können Differenzen bis zu 20–40 Stufen der Grauskala nachgewiesen werden. Es sei noch bemerkt, daß fluoreszierende Farben weder zu Normskalen, noch zu Meßleitern, noch zu normierten Farbenmischungen verwendet werden dürfen, weil man sonst ganz fehlerhafte und heute noch nicht im voraus zu berechnende Resultate erhält. Hier liegt ein schönes und vielversprechendes, heute aber noch wenig erforschtes und zum Teil dunkles Gebiet vor uns.

Vorläufig kann hierüber nichts weiter gesagt werden als diese Andeutungen, denn nur solche können meine Ausführungen bei dem heutigen Stande der Farbenlehre oder richtiger der wissenschaftlichen Farbkunde sein, die selbst noch in den Kinderschulen steckt, aber eine fruchtbare und in ihren Folgen unübersehbare Entwicklung voraussehen läßt. Ostwalds Verdienst wird es für immer bleiben, dieses schöne und wichtige Gebiet der erneuten Forschung durch seine Arbeiten eröffnet zu haben.

[A. 242.]

## Mikro-Kipp-Apparate. Luftfreie Kohlensäure für die Preglsche Mikro- Stickstoffbestimmung<sup>1)</sup>.

Von A. SCHOELLER.

Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

(Eingeg. 15/10. 1921.)

Nach Pregl dürfen die „Mikroblasen“ im Azotometer, um brauchbare Resultate zu erzielen, höchstens ein Fünftel der Teilstriche im Durchmesser haben. Um dies mit einem gewöhnlichen Kipp aus Marmor und Salzsäure zu erreichen, werden einige Vorschriften gegeben, darunter auch, das Gas an der höchsten Stelle der Kugel zu entnehmen. Es erfordert aber stets längere Zeit, bis der so behandelte Apparat das gewünschte Gas liefert.

Mit dem aus der Skizze ersichtlichen Apparat läßt sich in ganz kurzer Zeit einwandfreie Kohlensäure entwickeln. Die Behälter werden aus Röhren von etwa 40 mm Durchmesser geblasen, das Steigrohr muß 12 mm Durchmesser haben, um den Gasblasen ein ungehindertes Hochsteigen zu ermöglichen. Die abgebildete Form hat sich am besten für diese Zwecke bewährt. Behälter und Steigrohr lassen sich natürlich beliebig hoch austüren. Der Apparat kann in jedes Stativ eingespannt werden, wird aber am handlichsten mit zwei Messingbandklammern an einem 40 cm hohen Messingstativ mit kleinem Dreifuß befestigt und dieses auf ein Brettchen 15 × 25 cm geschraubt. Das Ableitungsrohr wird so gebogen, daß das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ende in die Höhe des Verbrennungsrohres kommt, genaue Einstellung kann durch Verstellung der Apparatur erfolgen. Um ein Abbrechen des Ableitungsrohres zu verhindern, wird es am unteren

Winkel durch ein entsprechend geschnittenes Korkstückchen gestützt und mit Draht am Apparat befestigt. Das Brettchen läßt sich leicht auf zwei Glasröhren — etwa 12 mm Durchmesser — parallel ungefähr 20 cm senkrecht zur Verlängerung des Rohres nebeneinandergelegt, nach allen Richtungen verschieben, ähnlich wie bei der ersten Ausführung der Müller-Willenberg'schen Methode<sup>2)</sup>, der auf einem Brett mit drei Kugellagern montierte Sauerstoffentwickler<sup>3)</sup>. Die Spitze des Ableitungsrohres kann so leicht in die Bohrung des Verschlußstopfens eingeführt werden und nach beendigter Analyse der Stopfen durch Zurückziehen des Apparates entfernt werden<sup>4)</sup>.

Zur Füllung des Apparates wird geschmolzenes Kalium-Natrium-Carbonat nach Kreußler<sup>5)</sup> und verdünnte Schwefelsäure 1:5 benutzt. Die Säurelösung wird vor dem Einfüllen etwa eine halbe Stunde im Kohlensäurestrom ausgekocht und unter Kohlensäuredruck erkalten lassen<sup>6)</sup>. Der angewärmte Schliff wird mit Wachs gedichtet, sitzt nach dem Erkalten sicher fest und kann durch Anwärmen leicht wieder entfernt werden. Die Hauptmenge der Luft kann aus dem Apparat vor dem Einfüllen der Säure durch einige Male Evakuieren und Füllen mit Kohlensäure vertrieben werden. Die eingefüllte Säure muß noch einige Zeit unter dem Kohlensäuredruck eines zweiten Apparates stehenbleiben, das Gas wird dann in genügender Reinheit erzeugt. Nach einigen Tagen beträgt der Durchmesser der Blasen noch höchstens ein Zehntel der Azotometerstriche. Damit die Kohlensäure dauernd einwandfrei bleibt, muß der Apparat bei Nichtgebrauch unter dem Druck eines zweiten Apparates stehen, oder noch sicherer wird an dem gleichen Stativ ein zweiter Apparat neben dem ersten befestigt und dauernd mit dem oberen Behälter verbunden. Es genügt für diesen Zweck, den zweiten Apparat durch einen Kautschukstopfen zu schließen, dies erleichtert auch die Zusammensetzung, die am besten durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr geschieht.

Die verbrauchte Säure sammelt sich, ohne dauernd mit der frischen vermischt zu werden, im unteren Behälter an und kann leicht durch ein mit einem Stückchen Kautschukschlauch verlängertes Glasrohr herausgehoben werden. Bei zu starker Säure können sich am Boden Kristalle ausscheiden, die durch Erwärmen im Wasserbad mühelos in Lösung zu bringen sind.

Bei Benutzung des Apparates und Befolgerung der Preglschen Vorschriften weichen bei reinen Substanzen die gefundenen Werte nur wenige hundertstel Prozent von den berechneten ab.

Zur Entwicklung größerer Kohlensäuremengen, die nicht so peinlich luftfrei zu sein brauchen, wie z. B. zur Makrostickstoffbestimmung, genügt es, den Apparat wie üblich mit ausgekochtem Marmor und Salzsäure zu füllen und durch einen Kautschukstopfen zu verschließen. Auch kann, besonders wenn es sich darum handelt, das Gas unter verschiedenem Druck zu entnehmen, das Steigrohr durch einen weiten Kautschukschlauch ersetzt werden.

Der Apparat eignet sich gut, um nach Müller-Willenberg<sup>7)</sup> den zur Kohlenwasserstoffbestimmung nötigen Sauerstoff in der Verbrennungsapparatur selbst zu entwickeln. Als Füllung bewährt sich hierfür Kaliumpermanganat, auf das eine verdünnte mit Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung einwirkt<sup>8)</sup>. Die Reaktion ist in jedem Lehrbuch angegeben, doch meines Wissens noch nicht zur Sauerstoffdarstellung benutzt worden. Sie ist ziemlich heftig, wird aber durch eine einzige Zentimeter hohe Schicht erst größer, dann feiner gewaschen und gesiebter Tonscherben gemildert, die auch verhindert, daß beim Abstellen die zurückgebende Lösung die feinen Permanganatkristalle mitreißt. Die Sauerstoffentwicklung ist sehr regelmäßig, das Gas enthält, bei Verwendung von gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd Spuren von Chlor, die aber leicht zu entfernen sind, Perhydrol gibt reines Gas.

Da jetzt wieder einwandfreie Kautschukschläuche zur Verfügung stehen, dürfte es im allgemeinen einfacher und zweckmäßiger sein, auch bei Verwendung der sich so sehr gut bewährenden angeschliffenen

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 99, 34 [1919].

<sup>2)</sup> Ich weiß nicht, ob dieses einfache Hilfsmittel bekannt ist; es ist erstaunlich, wie leicht sich damit selbst ziemlich schwere Apparaturen auf kurze Entferungen nach allen Richtungen verschieben lassen.

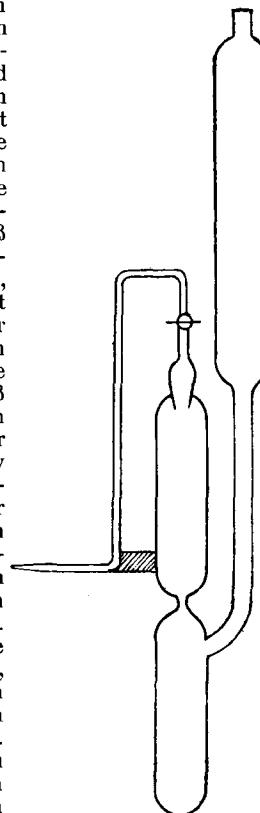
<sup>3)</sup> Dies läßt sich am sichersten durch einen Handgriff ausführen, wenn das Rohr nach der in der vorhergehenden Mitteilung angegebenen Weise eingespannt ist und die Stativen auf der Tischplatte festgeschraubt sind.

<sup>4)</sup> Fa. E. Merck, Darmstadt.

<sup>5)</sup> L. Moser, Reindarstellung von Gasen. Enke, Stuttgart, 1920, S. 115.

<sup>6)</sup> a. a. O.

<sup>7)</sup> Etwa 20 ccm 15% Wasserstoffsuperoxyd und 3 ccm Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser.



Absorptionsapparate Bombensauerstoff zu gebrauchen, wie es vor einiger Zeit von F. Wrede angegeben worden ist.

In dem Apparat lassen sich natürlich auch alle andern in Frage kommenden Gase entwickeln, er ist besonders geeignet für kleinere Mengen solcher, die möglichst nicht mit Kautschuk in Berührung kommen sollen, wie Wasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff. Für diese Zwecke können die Behälter etwas niedriger ausgeführt werden.

Zusammenfassend bietet die angegebene Ausführung gegenüber der üblichen Form des Kipps folgende Vorteile:

Füllung und Reinigung ist einfacher.

Das Gas wird stets an der höchsten Stelle entnommen, kein „toter Raum“.

Der Apparat kann leicht für verschiedene Drucke hergestellt werden.

Die frische Säure wird nicht dauernd mit der verbrauchten vermischt, daher die Säure im ganzen besser ausgenutzt.

Zwei Apparate lassen sich leicht, zu einer handlichen Apparatur vereinigt, hintereinander schalten.

Der Apparat kostet mit Glashahn und Schliff noch nicht die Hälfte eines kleinen gewöhnlichen Kipps, mit Kautschukstopfen und Quetschhahn noch sehr viel weniger.

Er wird von dem Universitätsglasbläser O. Ludwig, Tübingen hergestellt; Stative und passende Messingbandklammern liefert die Firma E. Bühler, Tübingen. [A. 231.]

## Vereinfachte Ausführung der Metallteile zur Mikro-Elementar-Analyse nach Pregl<sup>1)</sup>.

### „Mikrostativ.“

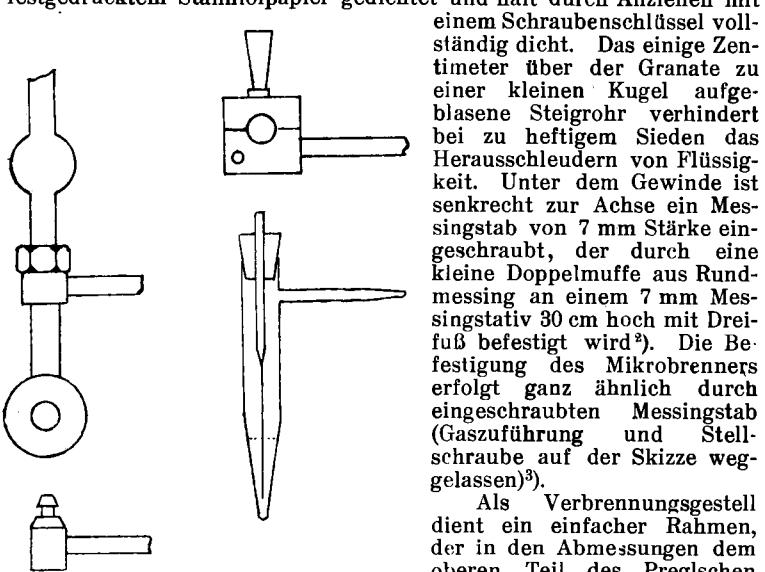
Von A. SCHOELLER.

Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

(Eingeg. 15.10. 1921.)

Die bisher übliche Ausführung der Hohlgranate, der Kupferblöcke und dazu passenden Mikrobrenner lässt sich erheblich vereinfachen, sie werden dadurch auch etwas handlicher.

Wie aus Skizze 1 ersichtlich, ist der obere verstärkte Rand der Hohlgranate mit einem Gewinde versehen, auf das eine kräftige Überwurfmutter paßt; die so gebildete Stopfbüchse wird am besten mit festgedrücktem Stanniolpapier gedichtet und hält durch Anziehen mit einem Schraubenschlüssel vollständig dicht. Das einige Zentimeter über der Granate zu einer kleinen Kugel aufgeblasene Steigrohr verhindert bei zu heftigem Sieden das Herausschleudern von Flüssigkeit. Unter dem Gewinde ist senkrecht zur Achse ein Messingstab von 7 mm Stärke eingeschraubt, der durch eine kleine Doppelmuffe aus Rundmessing an einem 7 mm Messingstift 30 cm hoch mit Dreifuß befestigt wird<sup>2)</sup>. Die Befestigung des Mikrobrenners erfolgt ganz ähnlich durch eingeschraubten Messingstab (Gaszuführung und Stellschraube auf der Skizze weggelassen<sup>3)</sup>).



Als Verbrennungsgestell dient ein einfacher Rahmen, der in den Abmessungen dem oberen Teil des Preglschen Gestells entspricht, er ist mit zwei Muffen versehen, von denen eine an dem Granatenstativ befestigt wird, die andere an einem zweiten gleichen Stativ, an diesem kann durch eine oben offene Klammer — durch Doppelmuffe befestigt — das Rohr fest eingespannt werden. Statt des Drahttunnels wird ein der Dennstedtschen Anordnung entsprechendes Blechdach über dem Langbrenner, ein ebensolches kürzeres über dem beweglichen Brenner benutzt. Bei Verwendung von Glaskröpfchen dient zur Stütze der Drahtnetzrolle oder der Dubskyschen Schiene ein durch Tonröhren geschützter Steg, der sich nicht verbiegen oder durchbrennen kann.

Die einzelnen Teile lassen sich in jeder Höhe befestigen und sind leicht auseinander zu nehmen, durch Lösen einer Schraube kann die Granate mit dem Kohlenwasserstoffrohr herausgehoben werden und

<sup>1)</sup> F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Springer, Berlin 1917.

<sup>2)</sup> Wie es vielfach als Filtergestell im Gebrauch ist.

<sup>3)</sup> Bei Verwendung der Müller-Wilhelmschen Absorptionsapparate (J. prakt. Chem. 99, 34 [1919]) ist der Bügel zum Erwärmen des Chlorcalciumrohres nicht nötig und der Hohlkörper der Granate braucht mit keinerlei Bohrungen, die leicht zu Undichtigkeiten führen, versehen werden. Asbestbekleidung und Lack sind überflüssig, werden nach kurzem Gebrauch doch unansehnlich und blättern ab.

das Gestell für Stickstoff- oder Halogenbestimmungen dienen. Bei häufigem Gebrauch empfiehlt es sich, die Stativ auf der Tischplatte aufzuschrauben, man erhält so eine recht stabile Apparatur.

In dem unteren Teil des sogenannten „Regenerierungsblocks“ (Skizze 2)<sup>4)</sup> wird ebenfalls ein Messingstab eingeschraubt, die Befestigung erfolgt durch die gleiche Muffe wie bei der Hohlgranate an dem gleichen Stativ, zur Heizung dient der gleiche Mikrobrenner. Es genügt, den Block mit einer durchgehenden Bohrung von 13 mm auszuführen. Der untere Teil kann allein an Stelle des „Trockenblocks“ zum Trocknen bei gewöhnlichem Druck verwendet werden<sup>5)</sup>. Beim Trocknen im „Mikroexsikkator“ bei vermindertem Druck halte ich es für praktischer, statt das Rohr zu einer ganz feinen Kapillare zu verengen, die Luft oder den entsprechenden Gasstrom durch einen kleinen Blasenzähler mit Kapillare, dessen Ansatz direkt in das Chlorcalciumrohr eingesteckt werden kann, zu regulieren (Skizze 3)<sup>6)</sup>.

Auf diese Weise lassen sich die bisherigen drei Ausführungen des Mikrobrenners durch eine einzige ersetzen, die auch noch den Vorteil bietet, für andere Zwecke verwendbar zu sein, für die sich der von Pregl angegebene Brenner mit Specksteindüse bei minimalem Gasverbrauch sehr gut eignet. Die sehr genau regulierbare heiße kleine Stichflamme brennt nach allen Richtungen und kann zum Erhitzen kleiner Substanzmengen in Reagenzgläsern usw. zum Verdampfen auf Uhrgläsern oder Objektträgern sehr gute Dienste leisten. (Zu letzterem Zwecke darf die Flamme das Glas nicht direkt berühren.) Ein durch einige Klammern und passende Ringe vervollständigtes „Mikrostativ“ kann daher beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen oder mit bakteriologischen Präparaten — der Mikrobrenner genügt vollständig zum Ausglühen der Platinnadel — vorteilhaft verwendet werden.

Die beschriebenen Apparate werden von der Firma E. Bühler, Tübingen, hergestellt. [A. 230.]

## Über die Verwendung von Quecksilbersalzen zur Saatgutbeize.

Von Dr. WERNER GABEL.

(Eingeg. 12.11. 1921.)

Als Saatgutbeizmittel sind im wesentlichen bisher zwei Gruppen von Substanzen zur Verwendung gekommen, die anorganischen Quecksilbersalze, deren Hauptvertreter das Quecksilbersublimat ist, und die sogenannten komplexen Quecksilberverbindungen. Während sich in den anorganischen Quecksilberverbindungen das Quecksilber ohne weiteres durch Füllung mit Natronlauge oder Schwefelammonium nachweisen lässt, verhalten sich die komplexen organischen Quecksilberverbindungen gänzlich anders. Aus ihnen wird durch Zusatz von Alkalien kein Quecksilberoxyd gefällt, ebenso verhalten sie sich gegen Schwefelammonium mehr oder weniger indifferent. Sie liefern ferner mit Eiweiß und eiweißhaltigen Verbindungen im Gegensatz zum Quecksilbersublimat keine Niederschläge und wirken infolgedessen auch auf das Saatgut nicht korrodierend oder entwicklungshemmend. Man hat im Gegenteil einen günstigen Einfluß auf den Ertrag der Saaten<sup>1)</sup> feststellen können.

Die einfachste komplexe Quecksilberverbindung ist das Quecksilbercyanid, das, obwohl es relativ einfach gebaut ist, bereits die Eigenschaften der komplizierter zusammengesetzten kohlenstoffhaltigen Verbindungen zeigt. Es wirkt wenig aggressiv auf Eiweißkörper und ist auch in chemischer Hinsicht indifferenter als das Quecksilbersublimat. Mittels dieses Salzes soll es zum Beispiel möglich sein, die Streifenkrankheit der Gerste restlos zu beseitigen, was mit dem rein anorganischen Sublimat nicht gelingt. Die anorganischen Quecksilbersalze, besonders das Quecksilberchlorid (Sublimat), sind in die Praxis durch Hiltner im Jahre 1906 eingeführt worden und haben in Verbindung mit Kupfervitriol als Saatgutbeizmittel unter dem Namen „Fusariol“ Eingang gefunden. Auch eine Anzahl anderer anorganischer Quecksilbersalze sind von Hiltner und seinen Mitarbeitern auf ihre Verwendbarkeit geprüft worden. Die Anwendung der komplexen Quecksilbersalze ist dagegen jüngerer Datums. Man erfuhr über die Verwendung derartiger Salze als Saatgutbeize erst Näheres im Jahre 1913 (Riehm, Mitteilung aus der Kaiserl. Biologischen Landesanstalt für Land- und Forstwirtschaft) und durch Remy, Bonn, der das komplexe Chlorphenolquecksilber für die Beizung von fusarienkrankem Getreide benutzte<sup>2)</sup>. Dieses Chlorphenolquecksilber<sup>3)</sup> bildet den wesentlichen Bestandteil des von der Firma Bayer in den Handel gebrachten „Uspuluns“. Ein anderes komplexes Quecksilbersalz ist in dem von der Saccharinfabrik A.-G., vornals Fahlberg, List & Co.,

<sup>1)</sup> Der, um seinen Zweck richtig zu erfüllen, aus Kupfer sein muß, die Ausführung aus Messing ist bei seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht sehr brauchbar.

<sup>2)</sup> Der Messingstab kann auf zwei gegenüberliegenden Stellen eingeschraubt werden, so daß das Thermometer von rechts oder links eingesteckt werden kann.

<sup>3)</sup> Ähnlich der Anordnung von Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 4. Aufl., 273.

<sup>4)</sup> Nolte und Gehring, Zeitschr. Landwirtschaftskammer, Braunschweig, Jahrg. 90, Nr. 38.

<sup>5)</sup> Landwirtschaftl. Zeitg. f. d. Rheinprovinz, 1914.

<sup>6)</sup> D. R. P. 312281, Kl. 30 i.