Bei der Bestimmung der Sichtbarkeit durch verschiedene Beobachter wird sicher nicht immer ganz gute Übereinstimmung erzielt werden, es wird sich, wie Böttger sagt, eine Schwankungsbreite feststellen lassen müssen. Diese Frage berührt auch F. Emich¹⁾ in seinem interessanten Vortrag über Mikrochemie, den er vor etwa einem halben Jahre vor der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin gehalten hat, und auf den ich hier verweisen möchte. Führt man irgend eine bestimmte chemisch-analytische Reaktion aus, und zwar mit immer kleineren Substanzmengen, so kommt man schliesslich, wenn man jeden Versuch des öfteren wiederholt, in ein Gebiet, wo unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen der Versuch das eine Mal gelingt, das andere Mal fehlschlägt. In diesem »Gebiet der unsicheren Reaktion« fallen natürlich die individuellen Eigenschaften des Beobachters sehr ins Gewicht. Emich verweist an dieser Stelle auf die Arbeiten von O. Richter²⁾, der eine sehr grosse Anzahl von Versuchen über die mikrochemischen Reaktionen des Magnesiums angestellt hat. Richter brachte dieselbe Reaktion, Fällung einer kleinen Menge (40 *mm*) einer 0,05-prozentigen Magnesiumlösung mit einer Phosphorsalzlösung von gleicher Konzentration, 40 mal zur Ausführung, der Versuch gelang stets. Bei 10 mal verdünnten Lösungen erhielt er nur in 24 Fällen einen Niederschlag, mit einer 0,001-prozentigen Lösung nur 6 mal. Bei nochmaliger Verdünnung auf das Doppelte versagte die Reaktion vollständig.

Wenn diese Versuche auch in erster Linie mikrochemische sind, so haben sie doch allgemeinere Bedeutung. Sie mahnen, sagt Emich, zur Vorsicht bei der Ermittlung von Grenzzahlen. Sie geben aber auch eine Erklärung dafür, dass die Resultate, welche verschiedene vertrauenswürdige Forscher angeben, unter Umständen von einander abweichen.

Neue Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung. K. Matton³⁾ hat einen Apparat konstruiert, der sich von dem bekannten Apparat von R. Anschütz und G. Schultz⁴⁾ dadurch unterscheidet, dass das eingesetzte, schwach konische Reagensrohr den Luftmantel von dem

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **43**, 10; österreichische Chemiker-Zeitung **13**, 40 und 54.

2) Wiener Akad.-Ber. mathem.-naturw. Kl. **111**, I, April 1902.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie **23**, 557.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1800; diese Zeitschrift **17**, 470.

Schwefelsäure enthaltenden Kugelgefäß abschliesst. Durch ein seitliches, senkrechtes Ansatzrohr steht das Kugelgefäß mit der Aussenluft in Verbindung. Die bei höheren Temperaturen entstehenden Schwefelsäuredämpfe werden in diesem Ansatzrohr kondensiert, sie gelangen nicht in die Zimmerluft, erschweren auch nicht das Ablesen der Thermometergrade. Eine Rührvorrichtung, die in das Ansatzrohr eingeführt ist, ermöglicht ein bequemes Mischen der Schwefelsäure.

Sehr sinnreich ist die Anbringung der Schmelzröhrchen. Diese werden mit Substanz gefüllt, oben umgebogen und an einem kleinen Halter aufgehängt, der sich an jedem Thermometer leicht anbringen lässt. Der Apparat wird von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachf. in Darmstadt in den Handel gebracht.

J. Bredt¹⁾ umgeht das Anbringen eines Halters für die Schmelzpunktröhrchen; er benutzt ein Thermometer, dessen Glashülle nahe dem unteren Ende etwas erweitert und rundum mit Glasrinnen versehen ist. In diese Glasrinnen werden die Schmelzpunktröhrchen hineingeschoben, ihr unterer Teil mit der Substanz ist frei sichtbar.

Arbeitet man im Luftbade, so umwickelt man die Röhrchen mit einem dünnen Platindraht, in Flüssigkeitsbädern haften die Röhrchen infolge der Adhäsion ohne weiteres. Die Anfertigung des Thermometers hat die Firma Cornelius Heinz in Aachen übernommen.

Seinen für Schmelzpunktsbestimmungen bei sehr niedriger Temperatur konstruierten Apparat²⁾ hat Stoltzenberg³⁾ neuerdings modifiziert. Er hat das Beobachtungsgefäß⁴⁾ mit einem Glasmantel umgeben und den Zwischenraum luftleer gemacht. Dadurch wird die Wärmeabgabe sehr vermindert, und das lästige Beschlagen mit Feuchtigkeit, das die Beobachtung erschwert, hört auf. Auch schützt Stoltzenberg die Substanz dadurch vor Feuchtigkeit und Kohlendioxyd — als treibendes Gas benutzt man jetzt Wasserstoff —, dass er die Kugel mit Blasenstecher in ein Natronkalk-Kalziumchlorid-Rohr auslaufen lässt. An diesem Ansatzrohr wird jetzt der ganze Apparat gehalten. Auch das eigentliche Beobachtungsrohr ist nach aussen hin abgeschlossen, und zwar durch einen mit Natronkalk-Kal-

1) Chemiker-Zeitung **34**, 221.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **42**, 4322; diese Zeitschrift **49**, 209.

3) Zeitschrift f. physikal. Chemie **71**, 649.

4) Siehe diese Zeitschrift **49**, 209, Figur 18.

ziumchlorid-Rohr versehenen Deckel, der luftdicht schliesst, und durch dessen Bohrung das Thermometer geht.

Der so modifizierte Apparat eignet sich sehr gut als leicht regulierbares Kältebad für mancherlei Zwecke. Durch Eintauchen in flüssige Luft können Temperaturen bis -140° beliebig konstant gehalten werden.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Über einige Abänderungen in der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl veröffentlichen John Sebelien, A. Brynildsen und O. Haavardsholm¹⁾ eine eingehende Abhandlung. Die Verfasser besprechen zunächst das Erhitzen mit Schwefelsäure. Bei gleichzeitiger Ausführung einer grösseren Anzahl von Versuchen belästigen einerseits die auftretenden Dämpfe der Schwefelsäure und schwefligen Säure den Arbeitenden, und werden andererseits Schwierigkeiten bezüglich der Wärmequelle hervorgerufen. Ersterer Übelstand tritt vornehmlich in Räumen ein, welche keine oder schlecht ziehende Abzüge besitzen, und kann nach Vogtherr²⁾ dadurch vermieden werden, dass man die abziehenden Dämpfe mittels eines in den Hals des Zersetzungskolbens eingeschliffenen Ableitungsrohrs in Natronlauge leitet. Was den zweiten Punkt angeht, so kommt er namentlich bei Laboratorien in Betracht, die keinen Gasanschluss besitzen. Die Verfasser schildern die von ihnen beobachteten Schwierigkeiten. Bei den Spirituslampen, welche zunächst als Ersatz in Frage kamen, war, da stets acht Bestimmungen nebeneinander ausgeführt wurden, die von den Kjeldahlkolben auf die gläsernen Spiritusbehälter zurückgeworfene Hitze so gross, dass der Spiritus ins Kochen geriet und die Lampen zersprangen. Die Zwischenschaltung eines Schutzschirmes in Form einer durchlöchernten Glimmerplatte oder mit Asbest belegten Metallscheibe war von keinem Erfolg begleitet, ebensowenig wie die Verwendung aus Blech angefertigter Lampen. Auch mit dem Barthel'schen Spiritus-Bunsenbrenner erzielte man

¹⁾ Chemiker-Zeitung **33**, 785 und 795.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1903, S. 988.