

unteren Theile mit einem galvanischen Metallüberzug versehen sind. Ob dadurch wirklich der Gefahr des Zerspringens vorgebeugt wird, muss die Erfahrung lehren, und ebenso bleibt abzuwarten, ob die Metallschicht nicht ziemlich rasch durch mechanische und chemische Einflüsse (Oxydation etc.) abgenutzt wird, so dass sich das Gewicht des ganzen Instrumentes ändert und dieses somit selbst für gröbere Bestimmungen unbrauchbar wird. Selbstverständlich müssen übrigens derartige Instrumente für die Temperatur, bei welcher sie etwa verwandt werden sollen, eigens graduirt sein und geben nur für ein nicht zu grosses Temperaturintervall annähernd richtige Zahlen.

Apparate zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen nach der Dumas'schen Methode. Der in dieser Zeitschrift 17, 224 besprochene Zulkowsky'sche Apparat zum Aufsammeln und Messen des Stickstoffs bei der Dumas'schen Methode ist in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten modificirt worden. Diese Vorschläge zur Abänderung beziehen sich im wesentlichen alle nur auf einen Punkt, woraus hervorgeht, dass sich der Apparat im allgemeinen als zweckmässig erwiesen hat, dass aber seine ursprüngliche Form oder Handhabungsweise noch eine beim Gebrauche recht fühlbare Unbequemlichkeit zeigt, welche beseitigt werden muss. Der Mangel liegt darin, dass man, nach der ersten Zulkowsky'schen Vorschrift, die aus dem Verbrennungsrohre durch Kohlensäure verdrängte Luft in der oben zugeschmolzenen Messröhre auffangen und sie dann durch wiederholtes Ueberfüllen in die oben offene »Füllröhre« entfernen soll.

Bei den Apparaten von H. Schwarz, *) E. Ludwig, **) Hugo Schiff ***) und Ch. E. Groves †) ist dieser Uebelstand dadurch vermieden, dass auf der Messröhre ††) oben ein Glashahn angebracht ist,

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 13, 771.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 13, 883.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 13, 885. Der Verfasser erinnert daran, dass er schon in dieser Zeitschrift 7, 430 einen ähnlichen Apparat beschrieben hat und gibt einige kleinere Veränderungen an, die er seitdem daran angebracht hat.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 13, 1341. Vom Verfasser eingesandt.

††) Der hier gleichfalls anzuführende Apparat, den W. Städel in dieser Zeitschrift 19, 454 empfiehlt, hat an der Stelle der Messröhre eine einfache oben mit Glashahn versehene Auffangröhre, aus welcher dann das Gas in ein besonderes Messrohr übergefüllt wird. Bei dieser Anordnung ist es jedoch nicht ganz so einfach die zu messende Gasmenge auf Atmosphärendruck zu bringen, als bei den oben erwähnten Apparaten.

welcher erlaubt durch den Druck der Kalilauge in dem zweiten Schenkel diese Luft einfach aus dem Messrohr oben auszutreiben.

Die in diesem Hauptpunkte übereinstimmenden Apparate unterscheiden sich im übrigen hauptsächlich dadurch, dass bei den von Schwarz und von Ludwig angegebenen die beiden Schenkel des Apparates zu einer einzigen U-förmigen Glasröhre vereinigt sind, so dass die Berührung der Kalilauge mit Kautschuk ganz wegfällt. Zur Regulirung des Niveaus in der offenen Röhre dient, wie auch bei dem ursprünglichen Zulkowsky'schen Apparate, ein unten angebrachtes, seitliches Ablassröhrchen mit Hahn.

Im Gegensatz dazu haben die Apparate von Schiff und Groves statt des zweiten Schenkels ein mehr oder weniger grosses, unten offenes Gefäss, das durch einen langen Kautschukschlauch mit der Messröhre verbunden ist und in der Art wie das Quecksilbergefass bei den Geissler'schen Quecksilberluftpumpen höher oder tiefer gestellt werden kann. Diese Einrichtung hat den Vortheil, dass man unter vermindertem Druck verbrennen kann, so dass weniger Gefahr vorliegt, dass sich die Röhre aufbläst. Auch ein Zurücksteigen der Kalilauge in die Verbrennungsröhre, was bei momentaner Verminderung der Gasentwicklung eintreten kann, ist beim Verbrennen unter niedrigem Drucke weniger wahrscheinlich; trotzdem haben beide Apparate zur

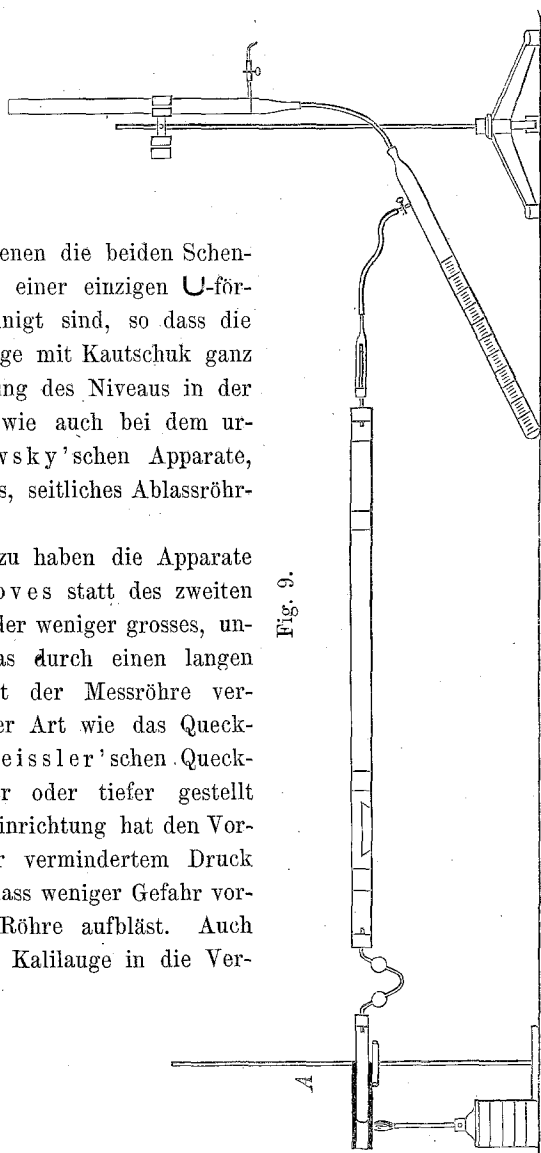
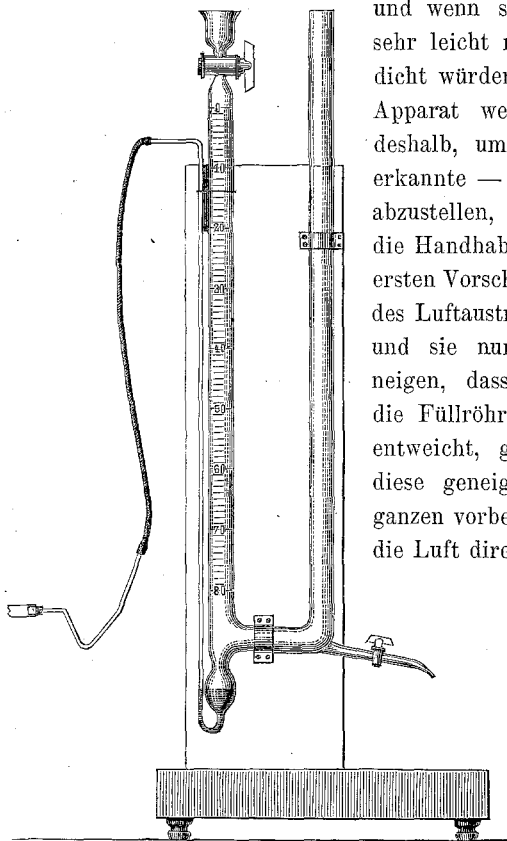


Fig. 9.

Sicherung dagegen einen Quecksilberabschluss; einen solchen empfiehlt auch Schwarz, während Ludwig und auch Zulkowsky (in seiner neuen gleich zu erwähnenden Abhandlung) für diesen Zweck ein Bunsen'sches Kautschukventil vorschlagen.

Diesen Abänderungen seines Apparates gegenüber wendet Karl Zulkowsky *) ein, dass nach seinen Erfahrungen Glashähne keine

Fig. 10.



Gewähr für gasdichten Abschluss böten, und wenn sie auch anfangs gut seien, sehr leicht nach kurzem Gebrauch undicht würden, wodurch dann der ganze Apparat werthlos würde. Er ändert deshalb, um die — auch von ihm anerkannte — erwähnte Unbequemlichkeit abzustellen, statt des Apparates lieber die Handhabung. Statt wie nach seiner ersten Vorschrift die Messröhre während des Luftaustreibens senkrecht zu stellen und sie nur von Zeit zu Zeit so zu neigen, dass die angesammelte Luft in die Füllröhre übertritt und aus dieser entweicht, gibt er jetzt der Messröhre diese geneigte tiefe Lage während der ganzen vorbereitenden Operation, so dass die Luft direct Blase für Blase aus dem

Füllrohre entweicht. Erst wenn das aus dem Ver-
brennungsrohr kommende Gas vollständig absorbiert wird, also reine Kohlensäure ist, richtet er die Messröhre auf und beginnt mit der eigentlichen Verbrennung. Den

dabei sich entwickelnden Stickstoff sammelt und misst er ganz in der gleichen Weise wie früher.

Ausser mit der Frage des Auffangens und Messens des Stickstoffs

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1097.

befassen sich von den angeführten Arbeiten nur die fast gleichzeitig erschienenen von Zulkowsky und Groves auch noch mit der Ausführung der eigentlichen Verbrennung und zwar wird in denselben unabhängig von einander im wesentlichen das Gleiche vorgeschlagen, nämlich: Ersetzung des hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres durch ein beiderseits offenes, in welches man die mit Kupferoxyd gemengte Substanz entweder direct (Groves), oder in einem Schiffchen (Zulkowsky) einführt. Hinter diese Mischung bringt man nun noch etwas Kupferoxyd (resp. eine oxydirte Kupferblechrolle) und verbindet dann das hintere Ende mittelst eines Stopfens oder einer »ringförmigen Kautschukverbindung« *) mit dem Kohlensäuregenerator. Dieser besteht in beiden Fällen aus einem hinten zugeschmolzenen Stück Verbrennungsrohr von 15 resp. 20 cm Länge, welches mit doppelt kohlensaurem Natron gefüllt ist. Die Kohlensäureentwicklung geschieht wie gewöhnlich in zwei Perioden. Um diese recht deutlich von einander zu unterscheiden, resp. sicher für die zweite noch eine genügende Menge von unzersetztem Bicarbonat zu behalten, erhitzt Zulkowsky das Glasrohr nicht direct, sondern mittelst einer von hinten mantelartig übergeschobenen Blechröhre A Fig. 9, die er anfangs nur bis zur Hälfte des Glasrohres aufschiebt und die er direct mit einer Gaslampe erhitzt.

Fig. 10 zeigt als Repräsentant der Apparate mit Glashahn den von Schwarz angegebenen, während Fig. 9 die von Zulkowsky empfohlene Modification veranschaulicht. Die Figuren werden nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich sein.

Gasanalyse. Wenn man in dem bekannten Apparate von Frankland und Ward ein völlig verbrennbares Gas analysiren will, so muss man, um keine zu heftige Explosion zu bekommen, einen ziemlichen Ueberschuss von Sauerstoff oder einem indifferenten Gase in das Eudiometer bringen; dadurch wird natürlich die Menge des Gases, die man wirklich anwenden kann, eine verhältnissmässig kleine.

J. W. Thomas **) hat nun bemerkt, dass die Reaction ebenfalls geschwächt wird, wenn man die Verpuffung bei vermindertem Druck vor sich gehen lässt, ja dass, wenn die Verdünnung eine gewisse Grenze

*) Mit diesem Namen bezeichnet Groves die Verbindung zweier in einander gesteckter Glasröhren, deren Durchmesser nur wenig differirt, durch ein den ringförmigen Raum erfüllendes Stückchen Kautschukschlauch, welches wie ein Stopfen über die engere Röhre gezogen ist und in der weiteren steckt.

**) Journ. of the chem. Soc. No. 198, 213.