

betrug die Differenz 5°, und nur in vereinzelten Fällen stieg dieselbe bis auf 10°.

Freilich darf man bei den Segerkegeln keine allzugroße Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen suchen; eine sehr kurze Zeit dauernde, wenn auch recht erhebliche Temperatursteigerung kann leicht an den Segerkegeln keine Spuren hinterlassen. Die große Bedeutung der Kegel liegt vielmehr in ihrer gewissermaßen nivellierenden Temperaturangaben, bei denen sowohl die Temperatur, wie die Zeitfaktoren zum Ausdruck kommen, und aus welchen man sich ein Bild über die Temperatur, welche der zu brennende Gegenstand an *angeneommen* hat, machen kann. Gerade dies ist zur Beurteilung eines Brennprozesses ausschlaggebend, und durch den Umstand, daß die Schnelligkeit der Wärmeaufnahme, die ja mit der spezifischen Wärme im engen Zusammenhang steht, beim Versuchskegel und dem Brenngute fast stets die gleiche ist, gewinnen die Segerkegel noch mehr an Zuverlässigkeit.

Daß bei unsachgemäßer Anwendung die Segerkegel wie jede andere Meßmethode zu falschen Schlüssen führen können, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Von Beispielen aus der Praxis über solcher Fehler sollen hier einige Erwähnung finden: Der Kegel muß frei stehen und nicht, wie es gar zu oft geschieht, an eine Wandung oder einen Stein angelehnt sein; ein starker Zug oder eine Stichflamme in der Nähe der Segerkegel beeinflussen natürlich ihr Verhalten. In Öfen, wo viel Alkalidämpfe usw. entwickelt werden, wie z. B. in Glasöfen mit offenen Häfen, kann der Schmelzpunkt der Segerkegel stark heruntergedrückt werden. In manchen Betrieben werden die Segerkegel an die senkrechte Wandung angeklebt, so daß sie in wagerechter Lage sich befinden. Für die Kontrolle des Betriebes mag diese Anordnung, wenn sie stets in ganz gleicher Weise ausgeführt wird, zweckdienlich sein; nur darf man sich nicht wundern, wenn in solchem Falle die wagerecht schwebenden Kegel unter dem Einfluß der Schwerkraft sich bei etwas niedrigerer Temperatur umzubiegen beginnen.

Bei Vermeidung solcher so zu sagen elementarer Fehler ermöglicht die Anwendung der Segerkegel, allerlei Brennprozesse mit großer Sicherheit zu leiten. Dies ist wohl auch der Grund, warum die Kegel aus dem engen Rahmen der Versuchsanstalt der Königl. Porzellanmanufaktur heraus, wo sie erfunden wurden und auch jetzt noch hergestellt werden, eine so große Verbreitung in den keramischen und verwandten Betrieben aller Kulturstaaten gefunden?) haben.

7) Bei dieser Gelegenheit sei hier noch auf die Versuche von Dunn über das Verhalten der Segerkegel in einem mit Sauerstoffgebläse gespeisten Fletcherofen verwiesen. (Dunn, The Fusion of refractory Materials. J. Soc. Chem. Ind. 23, 1132, 1904.)

Auch Lavezard benutzte bei seiner vor kurzem abgeschlossenen und demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Untersuchung über die Feuerbeständigkeit zahlreicher Tonarten Frankreichs die Segerkegel, deren Umbiegungstemperaturen Lavezard mittels eines Thermoelementes von Le Chatelier zuvor bestimmt hatte.

## Zur Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode.

Von GUSTAV KEPELER, Darmstadt.

(Eingeg. d. 21.2. 1905.)

Im Heft 6 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift veröffentlichen die Herren V a u b e l und S c h e u e r eine Mitteilung, in der sie darauf hinweisen, die M e s s i n g e r s c h e Methode der Acetonbestimmung enthielt eine bislang unaufgeklärte Fehlerquelle. Sie suchen diese Fehlerquelle in dem eigenartlichen Verhalten von alkalischen Jodlösungen gegenüber Thiosulfat und führen zunächst ausführlich das Referat einer Arbeit von F ö r s t e r und G y r : „Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien“ an. Sie teilen auch 2 Titrationsversuche mit, die zeigen, daß, wenn man alkalische Jodlösungen mit Thiosulfat titriert, ein geringerer Thiosulfatverbrauch stattfindet, als der angewandten Jodmenge entspricht. Von einer Erklärung dieser Tatsache sehen die Herren V a u b e l und S c h e u e r ab. Diese hat jedoch bereits vor einer langen Reihe von Jahren T o p f<sup>1)</sup> in seinen „Jodometrischen Studien“ gegeben. Er weist nach, daß der Minderverbrauch von Thiosulfat in alkalischen Jodlösungen auf der Oxydation des Thiosulfats zu Schwefelsäure beruht. Trotzdem die Versuche von T o p f durchaus eingehend und exakt sind, mag eine wiederholte und noch weiter vertiefte Behandlung des Themas interessante und wichtige Aufschlüsse bringen. Aber für die jodometrische Bestimmung des Acetons wird aus diesen Arbeiten kaum ein Nutzen entspringen, weil dort die Versuchsbedingungen ganz andere sind.

Wohl wird natürlich die Überführung des Acetons in Jodoform in alkalischer Lösung besorgt. Aber dann wird das überschüssige Jod durch Ansäuern wieder ausgeschieden. Daß aber aus einer Lösung von Jod in Alkali (nitritfrei!) durch Ansäuern genau die Menge Jod erhalten wird, die man hineingebracht hat, wird von niemand ernsthaft bestritten werden. Wenn aber das Jod einmal in der sauren Lösung ausgeschieden ist, dann ist auch seine Titration mit Thiosulfat genau. Diese allgemein anerkannten Tatsachen finden auch in den vollkommen befriedigenden Resultaten der M e s s i n g e r s c h e n Methode der Acetonbestimmung ihren Ausdruck, falls sie richtig ausgeführt wird.

C o l l i s c h o n<sup>2)</sup> hat gezeigt, unter welchen Bedingungen man verlässliche Resultate mit der genannten Methode erhält. Das beim Einfüßen von Jod in das Alkali entstehende Hypoiodit wandelt sich mit erheblicher Geschwindigkeit in Jodat um, das für die Jodoformbildung wertlos ist. Man befolgt darum die Regel, das Jod unter stetigem Bewegen des acetonhaltigen Alkalis einzufüßen zu lassen, damit das gebildete Hypoiodit stets sofort Aceton vorfindet. Man trägt außerdem der kaum zu vermeidenden Jodatbildung dadurch Rechnung, daß man stets einen gewissen Jodüberschuß (von mindestens  $1/6$  des Nötigen) zugibt. Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist,

1) Z. anal. Chem. 1887, 163 ff.

2) Z. anal. Chem. 1890, 562.

beruht in der Tatsache, daß die Jodoformbildung nicht sehr rasch verläuft. Die von Messinger selbst angegebene Zeit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute, ist für die meisten Fälle zu kurz. Man wählt deshalb lieber 4—5 Minuten. Durch eventuelles Erwärmen kann die Umsetzungsgeschwindigkeit erhöht werden. Collischon hat durch eine ganze Anzahl Analysen dargetan, daß bei Einhaltung der mitgeteilten Kautelen durchaus zuverlässige Resultate erhalten werden. Das wird auch wohl das Urteil aller derer sein, die die Methode in dieser Weise angewandt haben. Ich selbst habe mich stets mit Vorliebe der Methode bedient. Zur Bekräftigung meiner Angabe teile ich einige Analysen mit, die Herr cand. chem. W. Fuehs in Städels Chemischem Institut der Technischen Hochschule Darmstadt auf meine Veranlassung schon vor längerer Zeit ausgeführt hat. Das verwandte Aceton war aus der Bisulfitverbindung hergestellt und zweimal über geglätteter Pottasche destilliert.

## I.

0,9593 g Aceton auf 500 ccm verdünnt.

Aceton- lösung ccm	$\text{l}_{10\text{-n.}}$ Jod <sup>3)</sup>	$\text{l}_{10\text{-n.}}$ Thio- sulfat	$\text{l}_{10\text{-n.}}$ Jod ver- braucht	Aceton ge- fun- den	% Aceton
5	28,62	18,66	9,96	0,963	100,4
5	28,62	18,61	10,01	0,968	100,9
5	28,82	18,86	9,96	0,963	100,4
5	28,82	18,86	9,96	0,963	100,4
5	28,92	18,95	9,97	0,964	100,5
5	28,92	18,95	9,97	0,964	100,5

## II.

0,8626 g Aceton auf 200 ccm verdünnt.

5	29,52	7,17	22,35	0,864	100,2
5	29,52	7,17	22,35	0,864	100,2

## III.

0,8677 g Aceton auf 500 ccm verdünnt.

5	28,62	19,61	9,01	0,870	100,3
5	28,62	19,61	9,01	0,870	100,3
5	28,62	19,67	8,95	0,865	99,7
5	28,62	19,67	8,95	0,865	99,7
5	28,82	19,83	8,99	0,869	100,2
5	28,82	19,83	8,99	0,869	100,2

Angesichts dieser Zahlen glaube ich behaupten zu dürfen, daß die Messingersche Methode in der Collischon'schen Ausführungsform den vorliegenden Bedürfnissen genügt. Die genannte Methode enthält allerdings die bekannte Fehlerquelle, daß man in Handelsacetonen die Gruppe  $\text{CH}_3\text{CO}-$  enthaltende Homologe des Acetons mittitriert. Die in Aussicht gestellten auf die Untersuchung des Verhaltens von Jod gegen Alkali gerichteten Arbeiten der Herren Vauzel und Scheuer werden aber auch in dieser Richtung keine Verbesserung bringen können.

<sup>3)</sup> Titriert mit ungefähr  $\frac{1}{5}$  (0,1908 resp. 0,1938) normalen Lösungen. Der Einfachheit halber sind die Zahlen auf  $\text{l}_{10\text{-n.}}$  umgerechnet.

## Neue automatische Pipetten.

(D. R. G. M. angem.)

Von GREINER & FRIEDRICH, Stützerbach i. Th.  
(Eingeg. d. 1. 3. 1905.)

Beim Abmessen mit der von uns vor ca. 20 Jahren konstruierten automatischen Pipette muß

bekanntlich die überlaufende Flüssigkeit durch einen Kautschukschlauch in ein Sammelgefäß abgeführt werden, wobei eine Verunreinigung oder Verdunstung derselben nicht ausgeschlossen ist. — Um diesen Übelstand zu be-seitigen, ist am oberen Teil der Pipette eine aufgeschliffene Kappe angebracht, deren Hals mit einer Rille versehen ist, welche mit einer Öffnung in der Pipette korrespondiert. — Durch eine Drehung der Kappe kann die

übergelaufene Flüssigkeit leicht wieder in die Pipette zurückgeführt werden. (Fig. 1 und 2.)

Fig. 3 zeigt eine doppelt wirkende automatische Pipette. — Der Hahn ist so eingerichtet, daß die eine Pipette sich füllt, während die andere sich entleert. — Selbstverständlich muß das Reservoir auch mit einem Hahn versehen sein, durch den der Zufluß reguliert werden kann. Diese Doppelpipette ermöglicht natürlich ein nahezu doppelt so schnelles Arbeiten wie die einfache. Sie kann mit der oben beschriebenen oder mit der alten Überlaufvorrichtung versehen werden.

Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers  
in Alkalipolysulfuren.

Von Dr. A. RÖSSING, Braunschweig.

(Eingeg. d. 28. 2. 1905.)

Unter obigem Titel findet sich in dieser Zeitschrift 1905, 292 eine kleine Mitteilung von Haßreidter, in welcher der Verfasser angibt, ich hätte bei meinen früheren Arbeiten über denselben Gegenstand<sup>1)</sup> gefunden, daß durch Lösen einer Schmelze von Kupfersalzen mit Alkalicarbonaten und Schwerel in kaltem Wasser unter Abschluß der Luft (Durchleiten von Wasserstoff) fast alles Kupfer im Rückstand erhalten werde.

Das gerade Gegenteil ist der Fall. Ich habe dort wie auch an anderer Stelle<sup>2)</sup> experimentell nachgewiesen, daß unter den eben angeführten Bedingungen fast alles Kupfer in Lösung bleibt, aus welcher durch verdünnte Säuren in der Kälte neben Schwerel ein Kupfersulfid der

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 1902, I.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 25, 407.