

Da die Wasserbestimmung in festen Brennstoffen durch Destillation mit Xylol rascher und bequemer auszuführen ist, als durch Erhitzen in einem Gasstrom, ergibt sich ohne weiteres der Vorteil dieser Methode zur exakten Ermittlung des Wassergehaltes in denselben.

Bei künstlichen festen Brennstoffen, z. B. Briketts, die leichtflüchtige Substanzen als Bindemittel enthalten, ist die Xylolmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes die einzig anwendbare. Denn beim Erwärmen dieser Proben im Trockenschrank entweichen mit dem Wasserdampf die erwähnten Substanzen und bei der direkten Wasserbestimmung kondensieren sich dieselben teilweise im CaCl_2 -Rohr.

In flüssigen Brennstoffen, namentlich in Teeren und dicken, zähflüssigen Roherdölen, die das Wasser nur unter starkem Schäumen abgeben, ist die Xylolmethode bequem und zeitersparend.

Da man für die Ausführung der Wasserbestimmungen nach meiner Methode keine Analysenwaage braucht, eignet sie sich auch sehr gut für Kokereien, Kohlenwäschereien, Brikettwerke usw., wo es sich darum handelt, den Gesamtwassergehalt des Materials für die Betriebskontrolle rasch zu ermitteln. In Gieß- und Feinkohlen kann man die Wasserbestimmung nämlich ohne weitere Zerkleinerung der Proben vornehmen.

Zürich, 30. Nov. 1913.

[A. 260.]

Titanbestimmung durch Titration.

Von B. NEUMANN, Darmstadt.

(Eingeg. 18/12. 1913.)

In Nr. 83 dieser Zeitschrift (Angew. Chem. 26, I, 613 [1913]) erschien ein Artikel von Murphy und mir über die Titanbestimmung durch Titration mit Methylenblau; in Nr. 97 (Angew. Chem. 26, I, 734 [1913]) weist E. Knecht auf eine weitere Titantitrationsmethode hin und macht bei dieser Gelegenheit einige Einwendungen gegen unsere Veröffentlichungen, die nicht unwidersprochen bleiben können. Die Einwendungen richten sich nicht gegen die Titrationsmethode, sondern bestehen in übertriebenen Prioritätsansprüchen.

Knecht hat, wie wir S. 615 angegeben haben, 1905 Methylenblau mit Titantrichlorid bestimmt. Wir haben dann weiter gesagt: „1909 haben Knecht und Hibbert auch den Vorschlag gemacht, diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Titans zu verwenden; eine Durcharbeitung der Methode ist aber nicht erfolgt oder nicht gelungen, jedenfalls ist darüber nichts bekannt geworden.“ Hierzu sagt Knecht S. 734: „Es ist mir unbegreiflich, wie die Autoren diese Behauptung machen können,“ da die Methode von Hibbert „genau beschrieben“ sei. Als Beleg wird eine Stelle aus einem Buche von Knecht und Hibbert angeführt: „Titanium may also be estimated by means of a standard solution of Methylene blue.“ Die Beschreibung der Methode umfaßt im ganzen fünf Zeilen; Das kann man doch nicht eine genaue „Beschreibung“ nennen. Außerdem besteht doch noch ein Unterschied zwischen der Angabe, daß man Titan „auch bestimmen kann“, und der Ausarbeitung einer Methode für bestimmte

technische Zwecke. Es wäre sonst „nicht begreiflich“, warum die Eisenhüttenleute der ganzen Welt sich bisher abgequält haben, das Titan nach den mühsamen und ungenauen Methoden zu bestimmen, wenn seit 1909 bzw. 1910 eine wesentlich bessere Methode bekannt und „genau beschrieben“ war. Am 3./5. 1913 hat H. König, Chemiker der Rheinischen Metallwerke in der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in einem Vortrage seine Erfahrungen über den Wert der verschiedenen Methoden zur „Bestimmung des Titans in Ferrolegierungen“ mitgeteilt. Er sagt: „Was die Methode von Hibbert anbetrifft, so kann ich nur über einen ungünstigen Erfolg berichten. In der mir zur Verfügung stehenden Literaturquelle ist die Methode nur im Prinzip geschildert. Es fehlen jegliche Angaben über die Herstellung der empirischen Methylenblaulösung und die sonstigen Versuchsbedingungen.“ — Tatsächlich gibt jedoch diese Methode, wie Murphy und ich in Nr. 83 gezeigt haben, sehr gute Resultate, wenn man die notwendigen Bedingungen kennt.

Dieses Urteil Königs läßt aber vielleicht Herrn Knecht das Unbegreifliche jetzt etwas begreiflicher erscheinen.

Weiter sagt Knecht S. 734: „Nach unserem Befunde gibt die Methylenblaumethode sehr befriedigende Resultate, jedoch bin ich mit der auf S. 616 von den Autoren gemachten Behauptung nicht einverstanden. Es heißt da nämlich: „Die Genauigkeit der Methode ist größer als irgend einer anderen Titanbestimmungsmethode, sie ist die einzige Methode, welche gestattet, Titan direkt in Gegenwart von Eisen, Kieselsäure, Tonerde usw. zu bestimmen.““

Knecht und wir behaupten also in Betreff der Brauchbarkeit der Methode dasselbe, „jedoch“ ist Knecht mit unserer Behauptung nicht einverstanden. Wenn das Wort „jedoch“ überhaupt einen Sinn haben soll, so muß man es auf die zweite Satzhälfte beziehen. Der Widerspruch würde sich dann gegen unsere Angabe: „einzige Methode“ richten. Die Sache hat wohl auch so gemeint sein sollen, denn Knecht gibt nachher an, daß er für die Reaktion $\text{FeCl}_3 + \text{TiCl}_3 = \text{FeCl}_2 + \text{TiCl}_4$ „unbestreitbare Priorität“ beanspruche, auf Grund seiner Veröffentlichung in den „Berichten“ 1903. Bisher ist es niemand eingefallen, Herrn Knecht die Priorität der von ihm gefundenen Reaktionen zu bestreiten. In der zitierten Mitteilung von Knecht und Hibbert, betitelt: „Das Titanchlorid in der volumetrischen Analyse“, handelt es sich um die volumetrische Bestimmung von Eisen, von Azoverbindungen und von Nitrokörpern, und nur in der Einleitung ist angedeutet, daß man diese Reaktion auch „zur Wertbestimmung der als Reduktionsmittel auf den Markt kommenden Titansesquioxidsalze“ verwenden kann. (Ber. 1903, 1550.) Diese Angabe ist uns allerdings entgangen und von einem Ausbau der Reaktion zu einer praktischen Titanbestimmungsmethode für Erze und Legierungen ist nichts bekannt geworden. Erst jetzt im Dezember 1913, nach unserer Veröffentlichung, teilt Knecht etwas über die Ausführung der Bestimmung mit.

Außer Knecht wird also wohl niemand daran Anstoß genommen haben, daß wir im Oktober noch die Methylenblaumethode als „einzige Methode“ für die angegebenen Zwecke bezeichneten.

[A. 269.]

Berichtigung. In dem Aufsatz von Dr. J. Davidsohn, Berlin: „Einiges über Naphtensäure und naphtensaures Natron“, Angew. Chem. 27, I, 2–4 (1914) muß es S. 3, linke Spalte unten — rechte Spalte oben, heißen: „Um den Dissoziationsgrad der Talgfettsäure, Cocosölfettsäure, Palmkernölfettsäure und Naphtensäure festzustellen, wurden die entsprechenden reinen Seifen in destilliertem Wasser gelöst und dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der roten Farbe (Phenolphthalein) titriert; dabei wurde 0,5 g Seife in 250 ccm Wasser gelöst und nicht wie angegeben 1 g Seife in 500 ccm Wasser.“