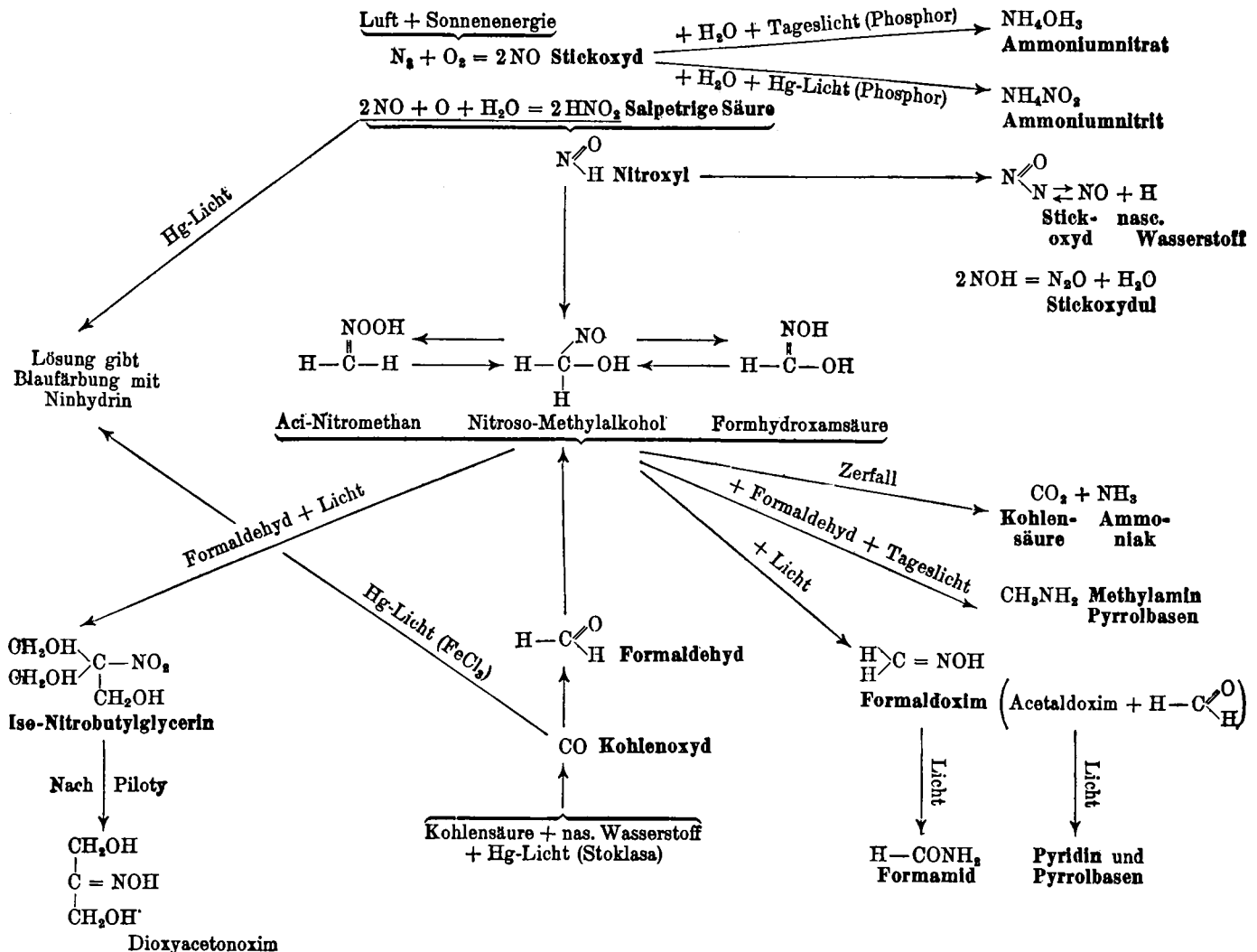


Ich möchte an dieser Stelle noch darauf hinweisen, daß ich es nicht für ganz ausgeschlossen halte, daß die Bildung von Stickoxyden in so großen Bergeshöhen mit einem Grund zur Bergkrankheit bilden könnte. Bekanntlich sind die verschiedenen Individuen ganz verschieden empfindlich gegen diese Krankheit; das ist auch der Fall bei Vergiftungen des Blutes mit geringen Mengen Stickoxyden oder solchen organischen Verbindungen, die im Blut leicht Stickoxyde bilden können. Sowohl hier als auch bei der Bergkrankheit tritt gewöhnlich Cyanose ein. Ich hoffe, diese Verhältnisse nächstes Jahr auf der Capanna Regina Margherita näher studieren zu können, zumal mir Prof. O. C o h n h e i m — sicher einer der besten Kenner der Alpenphysiologie — schon dieses Jahr seinen Rat und sein Material zur Verfügung stellen wollte.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß ich im Laboratorium von Prof. G. C i a m i c i a n in Bologna die Einwirkung des Tageslichtes auf Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff untersucht habe. Es stellte sich nun heraus, daß Ammoniak im Licht bis zu salpetriger Säure oxydiert wird. Durch diese Versuche kann man nun sehen, daß nicht nur stickstoff-sauerstoffhaltige Verbindungen im Licht reduziert werden, sondern daß auch umgekehrt Oxydationsprozesse auftreten können; es ist also auch auf diesem Wege die Möglichkeit gegeben, die Nitroxylgruppe (NOH) durch Lichtenergie zu bilden.

Auf der nun folgenden Tabelle sollen übersichtlich die Atomverschiebungen, die zwischen einfachen kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen mit Hilfe von strahlender Energie bisher aufgefunden worden sind, gezeigt werden.



## Titanbestimmung durch Titration mit Methylenblau.

Von BERNHARD NEUMANN und ROBERT K. MURPHY.

(Mittellung aus dem Chem.-Techn. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.)

(Eingeg. 29./8. 1918.)

Bei der Ausführung von Schmelzversuchen im elektrischen Ofen zur Reduktion von Titaneisenerzen und zur Herstellung von Ferrolegierungen machten wir die Erfahrung, daß die bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Titan bei Gegenwart von Eisen, Tonerde und Kieselsäure weder einfach, noch genau sind. Höchstens sind bei mehrfacher Wiederholung der Trennungsoperationen zufriedenstellende Resultate zu erzielen. Dieser Mißstand wird auch von anderer Seite, namentlich von der Eisenindustrie und der Keramik lebhaft empfunden. Wir haben deshalb die Gelegenheit benutzt, uns nach einer besseren Methode

umzusehen<sup>1)</sup>. Eine solche wurde auch gefunden, indem es gelang, die von Knecht und Hibbert angegebene Umsetzung zwischen Methylenblau und Titantrichlorid zu einer quantitativen Titanbestimmungsmethode auszubauen.

Titan kann gewichtsanalytisch, titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt werden. Bei den gewichtsanalytischen Methoden wird Titan als Titansäure,  $TiO_2$ , gewogen. Bei der Fällung scheidet sich aber die Titansäure teilweise mit der Kieselsäure aus, außerdem wird die Titansäure leicht kolloidal und geht durchs Filter, und schließlich ist beim Glühen nur schwer ein konstantes Gewicht zu erzielen. Titrimetrisch wird Titan indirekt durch Permanganat bestimmt. Man oxydiert Titansalz mit Ferrisalz und mißt das entstandene Ferrosalz mit Permanganat zurück. Bei Gegenwart von Eisen kann man auf diese Weise nur Eisen und Titan zusammen bestimmen. Colorimetrisch kann Titan

<sup>1)</sup> Dissertation R. K. Murphy, Darmstadt 1913. „Beiträge zur Titerbestimmung.“

in kleinen Mengen mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt werden.

Die bisher angewandten wichtigsten Methoden sind in kurzen Umrissen folgende:

**Methode Gooch<sup>2)</sup>.** Die Kaliumpyrosulfatschmelze versetzt man mit Weinsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein, macht schwach ammoniakalisch und filtriert das ausgeschiedene Schwefeleisen ab. Das titan- und tonerdehaltige Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert, Schwefel und Schwefelwasserstoff beseitigt, Kaliumpermanganat zugegeben, das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, mit Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht, mit Eisessig angesäuert und gekocht. Die ausfallende Titansäure ist tonerde- und manganhaltig, die Trennung muß wiederholt werden. Die Methode ist zeitraubend und wenig genau.

**Methode Kaiser<sup>3)</sup>.** Das geglühte und gewogene Gemisch der drei Oxyde ( $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird mit der 25fachen Menge eines Gemisches von Soda und Borax (1 : 1) geschmolzen, nochmals die Hälfte Flußmittel zugesetzt, die Schmelze in Wasser gelöst. Beim Filtrieren geht Aluminium als Aluminat in Lösung, Eisen und Titan bleiben auf dem Filter und müssen nach irgendeiner anderen Methode getrennt werden. Nach Kaiser sind die Ergebnisse der Trennung in Anbetracht der Schwierigkeit der Titan-trennung gut. Die Methode ist bei größeren Mengen von Tonerde, Titan und Eisen brauchbar, für die Bestimmung kleiner Menge Tonerde und Titan in Eisenmaterialien aber kaum anwendbar.

**Methode Bornemann & Schirmeister<sup>4)</sup>.** Die aufgeschlossene Substanz, in 500–600 ccm Wasser gelöst, wird mit konz. Natriumbisulfatlösung bei 50° vollständig reduziert, hierzu (unter 40°) auf einmal unter Umrühren 70–100 ccm konz. Ammoniak, in welchem die sieben- bis achtfache Menge der Einwaage an Cyankalium gelöst ist, zugegeben und so lange auf Siedehitze gehalten, bis alles Titan  $[\text{Ti}(\text{OH})_4]$  rein weiß ausgefallen ist. Man kühlt, filtriert sofort ab, wäscht mit ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung und Wasser, löst den noch feuchten Niederschlag in warmer verd. Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniak (Eisen und Berlinerblau bleiben auf dem Filter). Die Titansäure wird geglüht. Zur Eisenbestimmung säuert man die Lösung mit Schwefelsäure an, raucht ab, verdünnt, fällt Eisen mit Ammoniak und titriert im Niederschlag das Eisen mit Permanganat. —

Wenn der Zusatz von Cyankalium genau eingehalten und die Fällung des Titans zwei- bis dreimal wiederholt wird, ist die Trennung von Titan und Eisen genau; zur Bestimmung des Titans eignet sich die Methode jedoch nicht mehr, sobald Aluminium, Chrom oder Silicium neben Titan vorhanden sind. Die quantitative Bestimmung des Eisens in der Cyankaliumlösung ist sehr unbequem.

**Methode Rossi<sup>5)</sup>.** Ferrotitan wird mit Königswasser, Schlacken und Erze durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder Natrium-Kaliumcarbonat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Schwefelsäure (1 : 2) gelöst (die Königswasserlösung mit Schwefelsäure angesäuert), die Lösung verdampft, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Man setzt etwas Salzsäure und Wasser zu, filtriert die unlösliche Kieselsäure ab, verbrennt und wägt. Da die Kieselsäure Titansäure einschließen kann, verflüchtigt man mit Flußsäure und Schwefelsäure und wägt den  $\text{TiO}_2$ -Rückstand zurück.

Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak im Überschuß, filtriert den aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  bestehenden Niederschlag ab, löst ihn in Salzsäure auf, macht fast neutral (die Lösung muß noch etwas sauer bleiben), leitet schweflige Säure bis zur Sättigung ein, erhitzt und kocht 3–5 Minuten. Es fällt unlösliche feinkörnige Metatitan-säure quantitativ aus, die mit der ersten  $\text{TiO}_2$ -Menge zusammen geglüht und gewogen wird. Das Filtrat sättigt man zur Vorsicht nochmals mit schwefliger Säure, kocht und sieht zu, ob noch Titansäure ausfällt. Im Filtrat fällt man

nach Ansäuern mit Königswasser Eisen und Tonerde zusammen mit Ammoniak und trennt den Niederschlag wie üblich.

Die Methode ist die beste gewichtsanalytische Titanbestimmungsmethode. Bei der Ausfällung des Titans kann etwas Eisen mit ausfallen, was jedoch ganz vom Grade der vorhergehenden Neutralisation abhängt und bei einiger Übung vermieden werden kann.

Beim Glühen der Titansäure ist einige Vorsicht notwendig, wenn man konstantes Gewicht erzielen will. Nach dem Verbrennen des Filters muß man den Rückstand mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und Schwefelsäure anfeuchten, weil sonst die Titansäure durch die Filterkohle zu niedrigeren Oxyden reduziert wird, die sich nicht wieder oxydieren. Das Glühen muß bei 1200° geschehen und eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden.

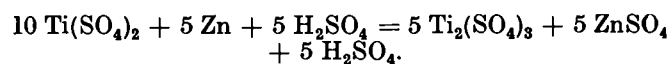
**Methode Rothe.** Das bekannte Rotheresche Ätherausschüttelverfahren läßt sich sehr gut auch für die Trennung von Titan und Eisen anwenden.

Bauer & Deiß<sup>6)</sup> geben eine genaue Vorschrift für diese Methode. Eisen und Stahl löst man in Salpetersäure, andere Titanverbindungen schließt man mit Magnesia und Natriumcarbonat auf, behandelt mit Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab und nimmt mit Salzsäure auf. Die salzsaure Lösung dampft man zur Sirupdicke ein, spült sie mit etwas Salzsäure in die obere Kugel des Schüttelapparates und schüttelt mit äthergesättigter Salzsäure (1,19) aus. Nach mehrmaligem Nachschütteln enthalten die wässerigen Auszüge alles Titan und Nickel, Mangan, Chrom, Aluminium usw., die ätherische Lösung das Eisen, welches mit Wasser ausgeschüttelt und beliebig bestimmt wird. Aus der wässerigen Lösung fällt man nach Zusatz von Ammoniumacetat durch Kochen der verd. Lösung ein Rohtitanoxyd, welches mit Soda aufgeschlossen wird. Die Lösung der Schmelze in Wasser hinterläßt beim Filtrieren einen Rückstand von Natriumtitanat und Eisenoxyd, der in starker Salzsäure gelöst, und dessen Titangehalt dann titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt wird. — Die Trennungsmethode ist außerordentlich genau, aber durch die Wiederholung der Schütteloperation sehr zeitraubend.

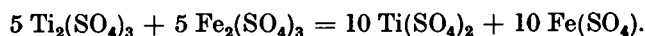
Die zur Bestimmung von Titan vorgeschlagenen titrimetrischen Methoden sind weniger zahlreich.

In reinen Titanlösungen kann Titan direkt mit Permanganat bestimmt werden. Da aber Titan fast stets von Eisen begleitet ist, so nutzt diese Erkenntnis nicht viel.

**Methode Newton<sup>7)</sup>.** Es wird mit Permanganat Eisen und Titan zusammen bestimmt. Nach Auflösung der Probe fällt man die Hydroxyde von Eisen und Titan mit Ammoniak, wäscht aus und löst sie in warmer Schwefelsäure (1 : 2) wieder auf. Diese Lösung reduziert man 20 Minuten lang in einem bedeckten Becherglase mit 2 g Zinkstaub und einigen Zinkkörnern (unter Berücksichtigung des Eisengehaltes der Zinkmaterialien), filtriert in einem mit Kohlensäure durchströmten Kolben, verschließt mit einem Bunsenventil, hängt einen Zinkstab ein, reduziert nochmals 10–15 Minuten, entfernt den Zinkstab unter fortwährendem Kohlensäuredurchgange, setzt einen Überschuß von Ferri-sulfatlösung zu, verdünnt auf 400 ccm und titriert mit Permanganat. Zunächst wird  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  durch Zink zu  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  reduziert.



Das Titanosalz setzt sich mit Ferrisulfat um, eine äquivalente Menge Ferrosalz (1 Ti = 1,161 Fe) wird gebildet und dann mit Permanganat titriert.



Die Titration ergibt natürlich die Summe von  $\text{FeSO}_4$  aus dem ursprünglich nach der Reduktion mit Zink vorhandenen und dem der Titanmenge entsprechenden  $\text{FeSO}_4$ . Titan wird in besonderer Probe für sich bestimmt.

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 26, 422 (1887).

<sup>3)</sup> Dissertation, München 1909.

<sup>4)</sup> Metallurgie 1910, 711, 723.

<sup>5)</sup> Titanium in Steel 1911, 38.

<sup>6)</sup> „Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl.“ Springer 1912.

<sup>7)</sup> Chem. Trade Journ. 1908, 563. Stahl und Eisen 1908, 928, 1440.

Die Methode ist schnell ausführbar, sie gibt bei einiger Übung übereinstimmende Resultate, auch Kaiser hat gute Erfahrungen damit gemacht.

Methode Hinrichsen<sup>8)</sup>. Titration mit Eisenchlorid einer mit Zink reduzierten Titanlösung unter Zusatz von Rhodanammium; kann nur in Verbindung mit der Rothe'schen Äthermethode benutzt werden.

Die direkte Bestimmung des Titans bei Gegenwart von Eisen, Tonerde usw. gelingt nur mit der nachstehend zu beschreibenden

#### Methylenblaumethode.

Knecht<sup>9)</sup> versuchte 1905, bei Farbstoffuntersuchungen den Gehalt des Methylenblaus durch Titantrichlorid zu bestimmen; später empfahlen Knecht und Hibbert, die Methode umgekehrt zum qualitativen Nachweis von Titan im Stahl zu verwenden. 1909 haben Knecht und Hibbert<sup>10)</sup> 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.

Prinzip der Methode. Vierwertige Titanverbindungen werden in saurer Lösung zu dreiwertigen reduziert und diese durch Methylenblau wieder autoxydiert.



Methylenblau wird zunächst entfärbt, wie Permanganat bei der Eisentitration, schließlich bleibt mit einem Tropfen die blaue Farbe des Methylenblaus bestehen. Wie besonders festgestellt wurde, ist die verbrauchte Menge Methylenblau der vorhandenen Menge Titantrichlorid genau proportional; am besten eignen sich salzsaure Lösungen.

#### Herstellung der Methylenblaulösung und Stärke der Lösungen.

Das Medizinalmethylenblau ist kein 100%iges Produkt, es enthält verschieden große Mengen Wasser. Das von Merck gelieferte Produkt enthält rund 83% Farbstoff; man kann also keine direkte Normallösung durch Abwägen des Farbstoffes herstellen. Beim Auflösen filtriert man durch Glaswolle und hebt die Lösung in dunkler Flasche auf, sie hält sich dann sehr gut.

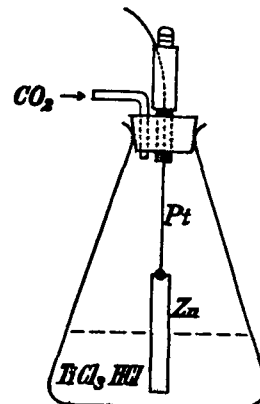
Lösungen, welche schwächer als  $\frac{1}{100}$ -n. sind (0,85 g Methylenblau im Liter; 1 ccm = 0,0003 g Titan), geben nur noch undeutliche Endpunkte. Lösungen, die stärker als  $\frac{1}{10}$ -n. sind (19,5 g im Liter; 1 ccm = 0,004 81 g Titan), erschweren wegen ihrer dunklen Färbung das Ablesen an der Burette. Die besten Resultate geben Lösungen mit 3,9 bzw. 7,8 g Methylenblau im Liter, d. h.  $\frac{1}{50}$ -n. bzw.  $\frac{1}{25}$ -n. Lösungen, von denen 1 ccm = 0,001 bzw. 0,002 g Titan entspricht.

Einstellung. Man stellt am besten auf Merck's 15%ige Titanchloridlösung oder auf reines Titandioxyd ein. In beiden Fällen ist das aber nicht ohne weiteres möglich. Das Titanchlorür enthält nämlich Eisenchlorür; man muß also den Gehalt an Titan nach Rossi feststellen oder das Eisen nach Rothe ausschütteln. Die „chemisch-reine“ Titansäure des Handels andererseits enthält etwas Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde. Zur Reinigung wurden 5 g mit 3 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Flußsäure befeuchtet und im Luftbade die Kieselsäure (HF und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) verflüchtigt. Die kieselsäurefreie Titansäure wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit Schwefelsäure (1 : 3) unter Erwärmen aufgelöst, die Titansäure nach der Methode Bornemann und Schirmmeister ausgefällt, in warmer Salzsäure wieder aufgelöst und nun nach fast vollständiger Sättigung mit Ammoniak (Methode Rossi) durch schweflige Säure und Kochen als reine Metatitansäure ausgefällt. Der gewaschene Niederschlag wird zu  $\text{TiO}_2$  gegläht.

Reduktion des Titans. Schon König und

Pfordten haben 1889 festgestellt, daß vierwertige Titansalze in saurer Lösung sich durch Zink und Salzsäure oder durch Elektrolyse zu dreiwertigen reduzieren lassen. Die Titantrichloridlösung ist jedoch an der Luft sehr unbeständig, d. h. leicht oxydierbar, für die richtige Ausführung der Titationsmethode sind deshalb einige Vorsichtsmaßregeln unbedingt zu beobachten.

Zink in Stücken reduziert nur langsam, viel schneller wirkt Zinkstaub. Die stark saure Lösung wird im bedeckten Becherglase mit Zinkstaub und einigen Zinkkörnern (granuliertes Zink) 20 Minuten lang reduziert, dann filtriert man schnell in eine mit Kohlensäure gefüllte Erlenmeyerflasche. Hierbei kann eine kleine Menge Titan wieder oxydiert werden, man verschließt also den Erlenmeyer mit einem Bunsenventil hängt an einem Platindraht einen frisch blank gemachten Zinkstab ein, leitet Kohlensäure durch die Flasche und reduziert durch 10 Minuten langes Erhitzen, zieht dann den Zinkstab heraus, spült ab und titriert, (Siehe Figur.)



Endpunkt und Einfluß der Säure. Vor Eintritt des Endpunktes wird die Lösung blau, die Färbung verschwindet aber in einigen Sekunden beim Umschwenken. Der Endpunkt ist am besten zu erkennen in einer fast zum Sieden erhitzten Lösung, deren Volumen etwa 150 ccm beträgt, und die stark salzsauer ist. Die Bürettenspitze steckt man direkt durch das Bunsenventil. Schwefel- und salpetersaure Lösung geben unscharfe und nicht rein blaue Umschläge.

Einfluß fremder Beimengungen. Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, wird Methylenblau durch Ferroisen nicht reduziert, es gelingt also leicht, ganz kleine Mengen Titan neben großen Eisenmengen genau zu bestimmen (0,00016 g Ti neben 1,00 g Fe; gefunden 0,00018 g Ti). In stark salzsaurer Lösung stören auch Aluminium, Silicium, Calcium, Alkalien, Magnesium, Zink, Antimon, Arsen, Phosphor die Titration nicht, dagegen dürfen Zinchlorür, Oxydulsalze der Vanadiums und Wolfram, schweflige Säure nicht zugegen sein.

Genauigkeit der Methode. 25 ccm der 15%igen Titantrichloridlösung wurden auf 500 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthielt nach der Methode von

	Titan im Mittel
Rothe . . . . .	0,0495 g
Rossi . . . . .	0,0494 g
Bornemann . . . . .	0,0495 g

Bei der Titration dieser Menge mit Methylenblau wurden verbraucht 50,0, 50,0, 49,8, 49,9, 49,8, 49,7 ccm, im Mittel 49,87 ccm.

$$\frac{1 \text{ ccm Methylenblaulösung (ca. 4 g im Liter)}}{49,87} = \frac{0,0495}{49,87}$$

gleich 0,000 9926 g Titan.

Größte Abweichung vom Mittelwert =  $\pm 0,15$  ccm gleich 0,000 15 g Titan.

0,5184 g reinsten Titansäure, mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen, in konz. Salzsäure gelöst, auf 200 ccm aufgefüllt, 25 ccm davon titriert, verbrauchten 39,1, 39,0, 39,2 ccm Methylenblau.

$$1 \text{ ccm Methylenblaulösung} = \frac{0,0389}{39,1} = 0,000 996 \text{ g Titan.}$$

Die Menge des zu titrierenden Titans beeinflusst die Titration praktisch nicht.

Dauer. Nach dem Aufschluß ist eine Titanbestimmung in der klaren salzsauren Titanlösung in etwa dreiviertel Stunden durchzuführen.

#### Ausführung der Bestimmung.

1 g gebeutelte Substanz wird mit Ätzkali und etwas Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel geschmolzen, dann in konz. Salzsäure die Schmelze gelöst und in einen Meßkolben fil-

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 31, 738 (1907).

<sup>9)</sup> J. Dyers & Col. 21, 1, 9, 12 (1905). Chem. Zentralbl. 1905, I, 177.

<sup>10)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1909, 189.

triert. Hiervon wird nur ein bestimmter Teil verwendet. War Schwefelsäure oder Salpetersäure zur Auflösung der Substanz verwendet worden, so fällt man das Titan mit Ammoniak und löst nach dem Auswaschen in Salzsäure. Zu der klaren salzsauren Titanlösung setzt man 30 ccm konz. Salzsäure, ca. 2 g Zinkstaub und einige Zinkkugeln, reduziert im bedeckten Becherglase 15–20 Minuten, filtriert, wenn der größte Teil des Zinkes gelöst ist, schnell in einen Erlenmeyerkolben, durch welchen ständig Kohlensäure hindurchgeleitet wird, setzt 20 ccm konz. Salzsäure zu, hängt den Zinkstab durch das Bunsenventil ein, erhitzt noch einige Minuten fast zum Sieden (kocht aber nicht), entfernt unter Abspülen den Zinkstab im Kohlensäurestrom, steckt die Bürettenspitze durch das Bunsenventil und titriert sofort mit Methylenblau.

Vergleich der Methylenblaumethode mit anderen Methoden. In einem norwegischen Rutil wurde der Titangehalt bestimmt und gefunden:

Roths Methode . . . .	44,7%	44,5%	Mittel	44,6 %
Rossis Methode . . . .	43,8%	44,2%	„	44,0 %
Methylenblaumethode . . . .	44,3%	44,5%	„	44,4 %
			„	44,33%

Es wurden noch zahlreiche andere Vergleichsbestimmungen ausgeführt an Titanmetall, Ferrotitan, Ferrotitan-silicium und -aluminium, Eisenerz, Bauxit, Ton, Schlacke. Die gefundenen Abweichungen betragen bei der Methylenblaumethode 0,05–0,1%, bei sehr großen Titanmengen höchstens 0,2–0,4%, bei den gewichtsanalytischen Methoden 0,1–2,0% Titan (hauptsächlich durch Verunreinigung des  $\text{TiO}_2$ -Niederschlags mit Tonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd). Die genaueren Zahlenangaben sind in der Dissertation nachzusehen, wo außerdem noch eine Trennungsmethode durch Elektrolyse, ein Analysengang zur vollständigen Untersuchung von Titanerz, Schlacke, Ferrotitan usw. angegeben ist.

Die Methylenblaumethode ist leicht und verhältnismäßig rasch auszuführen, sie eignet sich für titanhaltige Produkte beliebigen Gehaltes; auch ganz geringe Titanmengen sind mit großer Schärfe zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode ist größer als die irgendeiner anderen Titanbestimmungsmethode, sie ist die einzige Methode, welche gestattet, Titan direkt in Gegenwart von Eisen, Kieselsäure, Tonerde usw. zu bestimmen. [A. 179.]

## Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Proteinsubstanzen.

Von L. MEUNIER.

(Eingeg. 24./9. 1913.)

In der Nummer dieser Zeitschrift vom 2./5. 1913 veröffentlicht W. Scharwin die Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung der Chinone auf Proteinsubstanzen und im besonderen auf Wolle.

Die von Scharwin mitgeteilten Ergebnisse sind zum großen Teil bereits entweder von Meunier und Seyewetz oder von Meunier allein vor mehreren Jahren publiziert worden.

Über die Einwirkung der Chinone auf die Haut liegt eine Arbeit von Meunier und Seyewetz aus dem Jahre 1908 vor (Compt. rend. 146, 987), in welcher gezeigt wurde, daß das Chinon auf die Amidogruppen des Eiweißmoleküls in derselben Weise reagiert, wie die Chinone auf Anilin reagieren, also unter Bildung von Anilinchinon und Hydrochinon. Diese in der Gerberei industriell angewandte Reaktion ist seit 7 Jahren durch eine ganze Reihe von Patenten geschützt.

Was die Einwirkung des Chinons auf Wolle, Seide und

Haare anbelangt, so ist dieselbe von Meunier studiert worden und seit 1909 patentiert.

Die letztgenannten Patente sind seit mehreren Jahren in verschiedenen Fabriken in industrieller Anwendung (siehe speziell D. R. P. 240 512 vom 26./2. 1910). [A. 207.]

## Rapid-Kühler

nach FRIEDRICHES.

D. R. G. M.

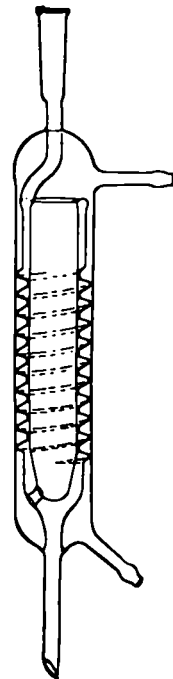
(Eingeg. 19./3. 1913.)

Die in Angew. Chem. 23, 2425–2426 (1910) beschriebenen Kühler sind durch eine sehr leistungsfähige Neukonstruktion bereichert worden. (Siehe nebenstehende Abbildung.)

Das durch die untere Seitenröhre eintretende Kühlwasser folgt teils den Schraubengängen, teils gelangt es durch einen Verbindungsstutzen zur innersten Wandung des Kühlers. — Oben vereinigt sich das Wasser wieder und fließt durch die andere Seitenröhre ab. —

Außer der erheblich vergrößerten wirksamen Oberfläche (bei 240 cm Mantellänge ca. 500 Quadratcentimeter) wird es sich noch als Vorteil erweisen, daß die Schraube elastisch ist, also bei den unvermeidlichen Temperaturdifferenzen genügend nachgibt, während die sonstigen derartigen Apparate mit Innen- und Außenkühlung meist keine freie Expansion besitzen und daher während des Gebrauches leichter zum Springen neigen.

Dieser Kühler wird verfertigt von Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach i. Thüringen. A. [198.]

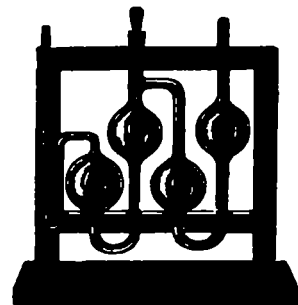


## Doppelpipette nach Hempel mit Füllvorrichtung.

Von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin.

(Eingeg. 25./9. 1913.)

Die von A. Ch. Cumming in dieser Z.<sup>1)</sup> veröffentlichte Doppelpipette, die ein leichtes Füllen mit Absorptionsmitteln gestattet, ist durchaus nicht neu, sondern bereits genau in derselben Form von Hans Fleißner<sup>2)</sup> beschrieben worden. Ich selbst habe eine Pipette<sup>3)</sup> (siehe Abbildung) konstruiert, die demselben Zweck dient und außerdem mit einem Ventilstab nebst Gummidichtung versehen ist, durch dessen Auf- und Abwärtsbewegung die Verbindung der mit Absorptionsmittel und Wasser gefüllten Abteilungen hergestellt und aufgehoben werden kann, so daß beim Schütteln der Pipette ein etwaiges Überspritzen von Absorptionsmittel in das Sperrwasser vermieden wird. [A. 195.]



<sup>1)</sup> Angew. Chem., 26, II. 545 (1913).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 32, 770 (1908).

<sup>3)</sup> J. f. Gasbel. Nr. 10 vom 11. März 1911.; Angew. Chem. 24, 898 (1911).