

Kahmhafen auf Lösungen von Anilin aussät. Es findet dann deutliches Wachstum der Hefepilze statt, während allmählich das Anilin aus der Lösung ausgeflockt wird, wahrscheinlich in Form eines eigentümlichen Oxydationsproduktes, das sich durch eine Art Schutzreaktion der Hefe bildet. Manche Hefen und Schimmelpilze vermögen sogar den Stickstoff so giftiger Alkaloide wie Nicotin, Chinin usw. auszunutzen und deren Spaltprodukte für ihre Ernährung zu verwerten.

Nach alledem erscheint es also keineswegs ausgeschlossen, daß wir einmal Hefen, Schimmelpilze und ähnliche Mikroorganismen noch zu ganz anderen chemischen Leistungen werden heranziehen können, als man bisher vermutet hat. Ebensogut wie wir uns biologischer Prozesse bedienen, um technisch Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Citronensäure, Glycerin, Fettsäuren usw. herzustellen, ließe sich daran denken, noch viele andere kostbare chemische Substanzen mit Hilfe von Mikroorganismen im großen Maßstabe zu gewinnen und eine daraufgegründete „chemische Gärungsindustrie“, zu der Untersuchungen wie die hier mitgeteilten vielleicht die Anregung und die erste Grundlage bilden könnten, würde sicherlich in kurzer Zeit den älteren Schwestern, der Brennerei und Brauerei, ebenbürtig an die Seite treten. Hoffen wir, daß die stets so nutzbringende Vereinigung von Forschung und Praxis auch auf diesem weiten und fruchtbaren Arbeitsgebiete noch reiche Ernten einbringen möge!

[A. 264.]

Die Wasserbestimmung in festen und flüssigen Brennstoffen durch Destillation mit Xylol.

Von Dr. P. SCHLÄPFER.

(Mitteilung aus der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich.)

(Eingeg. 4./12. 1913.)

In Heft Nr. 73 (Angew. Chem. 26, III, 613 [1913]) wird über die Arbeit: „Irrtümer in der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Kohle“, welche W. F. Hillebrand und W. L. Badger der V. Sektion (Asphalt und Heizstoffe) des VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie vorlegten, referiert. In dieser Arbeit wird u. a. betont, daß die zur Prüfung herangezogenen Methoden recht erhebliche Differenzen geben, so daß die Vff. die Aufsuchung einer direkten Methode der Wasserbestimmung empfehlen. Zu diesen Ausführungen bemerkt der Referent wörtlich: „Sollte nicht eine Destillation der gepulverten Kohle (100 g) mit Xylol in einer indifferenten Atmosphäre, ähnlich wie bei dem Verfahren der Wasserbestimmung in Seifen, Fetten usw. nach Hofmann-Marcusson zu einem direkten Verfahren ausgebildet werden können?“

Bereits seit mehreren Jahren führe ich die Bestimmung des Wassergehaltes von festen und flüssigen Brennstoffen durch Destillation derselben mit Xylol aus, wobei ich gefunden habe, daß man bei Brennstoffen, die einen Wassergehalt von über 0,1% aufweisen, mit Ausnahme gewisser graphitoider Anthrazite, unter Einhaltung zweckmäßiger Versuchsbedingungen richtige Resultate erhält.

In seinem Berichte an die Internationale Analysenkommission des VIII. Kongresses für angewandte Chemie in New-York hat Herr Prof. Constan bei der Prüfung von 6 Kohlenproben auf ihren Feuchtigkeitsgehalt nach verschiedenen Methoden u. a. auch die von mir ausgearbeitete Destillationsmethode angeführt. In dem von G. T. Holloway verfaßten Berichte¹⁾ über die Vereinheitlichung der Methoden für die Wasserbestimmung in den Kohlen, anderen Brennstoffen und Mineralien ist die Methode auf S. 70 kurz beschrieben; ebenso wird sie in einem Referat über diesen Bericht in „Stahl und Eisen“²⁾ erwähnt. — Bisher habe ich es unterlassen, Einzelheiten darüber zu veröffentlichen, weil in diesem Laboratorium vergleichende Untersuchungen über die Wasserbestimmung

in festen Brennstoffen nach verschiedenen Verfahren noch im Gange sind, die im Zusammenhang publiziert werden sollen. Bei diesen Studien hat sich nun gezeigt, daß man bei gewissen Anthraziten nach der Destillationsmethode stets etwas zu niedrige Werte erhält. Bis jetzt konnte noch nicht festgestellt werden, worin der Grund dieser Abweichung, dem weiter nachgeforscht wird, liegt.

Die eingangs erwähnte Anmerkung des Referenten veranlaßt mich nun doch, die Destillationsmethode mit Xylol jetzt schon eingehend zu besprechen.

Bei der Durchsicht der Literatur über die Wasserbestimmungsmethoden durch Destillation fand ich, daß Graefe³⁾ schon im Jahre 1906 Wasserbestimmungen in Braunkohlen und Grudekoks in der Weise ausführte, daß er 10 g Kohle in einem kleinen Destillierkolben abwog, mit 50 ccm Solaröl übergießt und durch einen schräg liegenden Kühler rasch 25 ccm davon in einen Meßzylinder überdestillierte und das Volumen des mit übergegangenen Wassers in demselben ablas.

Wenn die Wasserbestimmung in dieser Weise ausgeführt wird, so kann sie keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Graefe hat sie auch nur für Kohlen mit sehr hohem Wassergehalt benutzt und dabei Fehler von mindestens 1–2% als zulässig erachtet. In jüngster Zeit wurde die Destillationsmethode für die Bestimmung des Wassers in Nahrungs- und Genußmitteln, deren Feuchtigkeitsgehalt relativ hoch ist, wieder von mehreren Forschern⁴⁾ herangezogen und in verschiedenen Ausführungsformen (Modifikationen betr. Apparatzusammenstellung und Destillationsmittel) beschrieben.

Dabei wird die Methode teils als zuverlässig empfohlen, teils aber wegen verschiedener Fehlerquellen verworfen.

Für die Wasserbestimmung in Brennstoffen hat sich das Abdestillieren mit Xylol als sehr zweckmäßig erwiesen; zur genauen Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes ist aber die Einhaltung verschiedener Bedingungen (richtige Form des Meßgefäßes, Berücksichtigung seiner Teilungsfehler, der Meniscusänderung und des Wasserverlustes) unerlässlich.

Ich beschreibe deshalb nachstehend die Arbeitsmethode und die Apparatur, wie sie hier seit längerer Zeit für die Wasserbestimmung in flüssigen und festen Brennstoffen im Gebrauche steht. Die beigelegte Abbildung und Skizze, (Fig. 1 u. 2) letztere ausgeführt im Maßstabe 1:10, geben ein genaues Bild über die Versuchsanordnung.

Versuchsausführung. In einem tarierten Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas oder Kupfer von 500 ccm Inhalt werden bei Holz, Torf und Braunkohlen ca. 30 g, bei Steinkohlen und Koks ca. 30–50 g und bei Teeren und Ölen ca. 100 g auf einer Tarierräge auf 0,1 g genau abgewogen. Hierauf übergießt man den Brennstoff mit 200 ccm⁵⁾ des käuflichen, technischen Xylols und schwenkt den Kolben zur Durchmischung einige Male hin und her. Wenn man viele Bestimmungen auszuführen hat, empfiehlt es sich, das Xylol aus einer Vorratsflasche mittels irgendeiner einfachen automatischen Meßeinrichtung in den Destillationskolben zu bringen.

Den Erlenmeyerkolben verbindet man durch ein Destillationsrohr von ca. 0,8–1 cm innerem Durchmesser mit dem senkrecht stehenden Kühlrohr. Es müssen für die Verbindungsstellen gut passende, möglichst porenfreie Korke verwendet werden. Anschlüsse aus Glasschliffen eignen sich der großen Zerbrechlichkeit wegen nicht besonders. Bei wasserarmen Kohlen tritt bei der Destillation ein ziemlich heftiges Stoßen auf; die dadurch hervorgerufenen Erschütterungen können bei Glasschliffen deshalb leicht ein Loslösen der Verbindungen bewirken. Wenn mehrere Apparate nebeneinander im Gebrauche stehen, wählt man zweckmäßig als Kühler ein mit Wasser gefülltes Blechgefäß, durch das die

³⁾ Braunkohle 4, 581 (1905/06).

⁴⁾ Zusammenstellung der einschlägigen Literatur siehe bei J. F. Hoffmann, Angew. Chem. 21, 2095 (1908); Dr. Franz Michel, Chem.-Ztg. 35, 353 (1913); Utz, Angew. Chem. 26, I, 271 (1913). Dr. W. Müller, Mittell. aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene Bd. IV, 268 (1913).

⁵⁾ Bei Torfen, die das Xylol stark aufsaugen, ist manchmal etwas mehr Xylol notwendig.

¹⁾ Eighth Internat. Congr. of applied Chemistry Vol. XXV, 41ff. (1912).

²⁾ Stahl und Eisen 33, 1250 (1913).

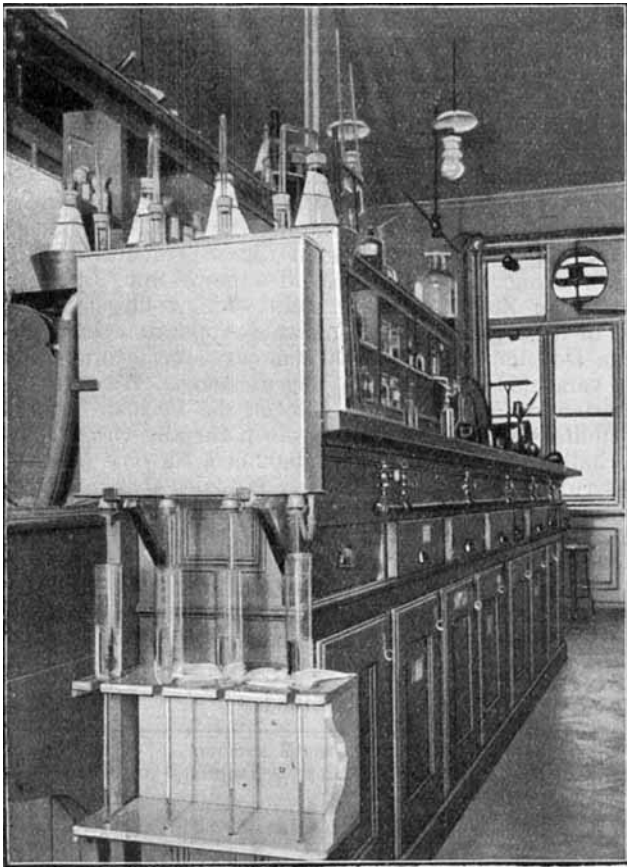


Fig. 1.

Kühlröhren geführt werden, wie es in der Skizze angedeutet ist (siehe auch beistehende Abbildung). Das Kühlrohr mündet in einen graduierten, nach meinen Angaben zu diesem Zwecke eigens hergestellten Meßzylinder, der mit einem durchlochten Papier bedeckt ist. Die Meßzylinder (Fig. 3 u. 4), die aus dem eigentlichen Meßrohr und einem erweiterten Ansatz von 4 cm Durchmesser, der bei 150 ccm eine Marke trägt, bestehen, ließ ich zur Bestimmung kleinerer und größerer Wassermengen verfertigen⁶⁾. Die engen Meßröhren haben einen inneren Durchmesser von 6 mm, fassen 6 ccm und sind in $\frac{1}{20}$ ccm geteilt, so daß sich $\frac{1}{100}$ ccm noch sehr leicht ablesen lassen. Die weiten Meßröhren, die einen inneren Durchmesser von 12 mm aufweisen und 20 ccm fassen, sind in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt. Für die meisten Zwecke genügen die engen Röhren, da man bei Anwendung von 30 g Substanz noch Wassergehalte bis zu 20% darin bestimmen kann. Ich habe den inneren Durchmesser der engen Meßröhren nach verschiedenen Versuchen zu 6 mm gewählt, weil es bei der Verwendung engerer Röhren leicht vorkommt, daß sich Xyloltropfen zwischen die Wasserschicht einlagern. Die Röhren werden zweckmäßigerweise auf Gestellen ähnlich denjenigen für Regensgläser aufbewahrt.

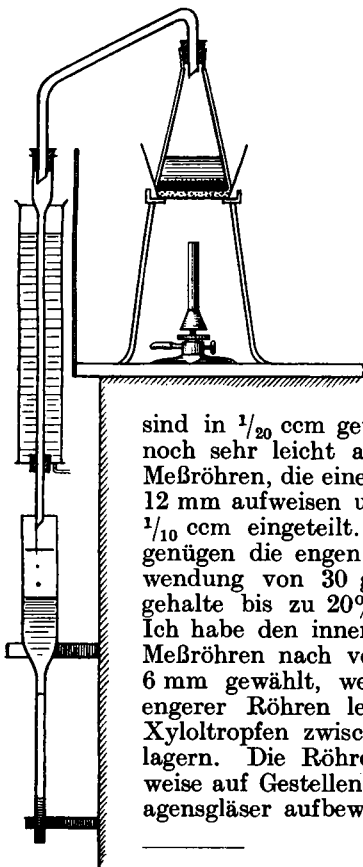


Fig. 2. 1:10.

⁶⁾ Zu beziehen von Dr. Bender und Dr. Hobe in Zürich, ebenso die ganze Apparatur.

Das Abdestillieren des Xylol-Wassergemisches geschieht am besten auf einem Sandbade in der Weise, daß man die Destillation langsam einleitet und ca. 30 ccm übertreibt. Hierauf wird sie durch stärkeres Erhitzen beschleunigt, bis 150 ccm übergegangen sind und dann unterbrochen. Die ganze Operation dauert ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde. Sie hat bis jetzt bei keinem der untersuchten Brennstoffe zu irgend welchen Schwierigkeiten geführt. Bei sehr fein pulverisierten Kohlen kann etwas Kohle mitgerissen werden, was aber ohne Belang ist. Die Kühlröhren werden von Zeit zu Zeit mit einem reinen Wattebausch ausgerieben. Der Erlenmeyerkolben wird während der Destillation mit einem angepaßten Asbestpapiermantel umgeben, um die Kondensation von Wassertropfen am Halse möglichst zu vermeiden. Zur Abkühlung der Dämpfe genügt es, wenn der Kühler vor der Destillation mit kaltem Wasser gefüllt wird, das nicht erneuert zu werden braucht. Dadurch wird auch verhindert, daß sich, falls ein Glaskühler zur Verwendung

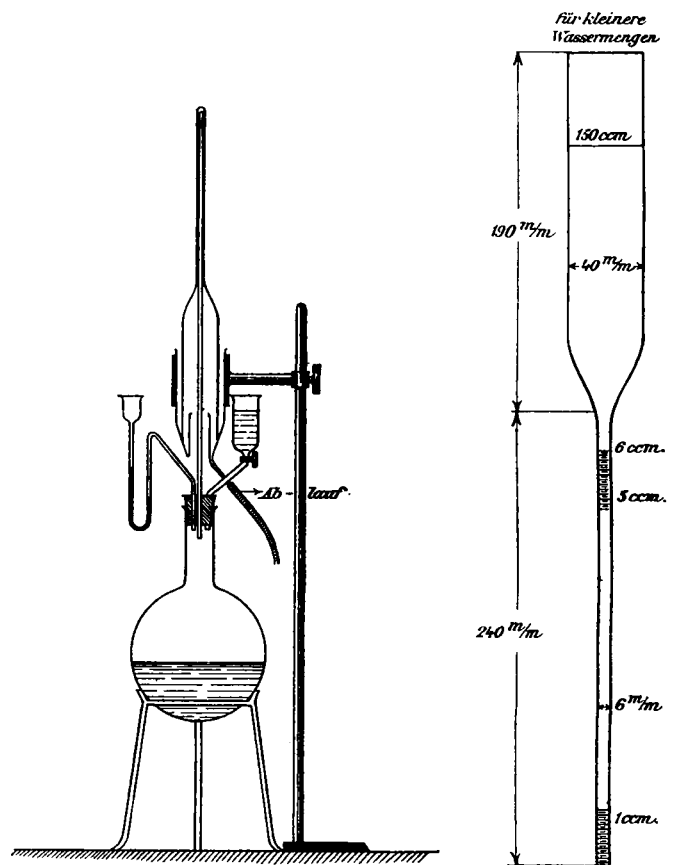


Fig. 3. 1:10.

Fig. 4.

kommt, an demselben Feuchtigkeit aus der Luft zu Wassertropfen kondensiert, die in den Meßzylinder hineinfallen können.

Das in den Meßzylinder übergegangene Flüssigkeitsgemisch teilt sich sofort in eine Wasser- und eine Xylolschicht; letztere ist aber milchig getrübt. Deswegen ist es nötig, den Meßzylinder etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in warmes Wasser zu hängen. Das Xylol wird dadurch vollkommen klar und trübt sich beim langsamen Abkühlen nicht mehr. Sind weniger als 0,2 ccm Wasser übergegangen, so empfiehlt es sich, die Destillation mit mindestens 100 g Brennstoff zu wiederholen. Früher kam es oft vor, daß an den Wänden des Meßgefäßes einige Wassertropfen hängen blieben; diese wurden mit einem Glasstabe, an dessen einem Ende sich ein Schlauchstückchen befand oder mit einer Federfahne von den Wandungen losgelöst, damit sie zum Wasser im Meßrohre flossen. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis das Volumen des Wassers nicht mehr zunahm, dann wurde dasselbe bei Zimmertemperatur abgelesen. Auch andere Autoren, die diese Methode für andere Zwecke benutzten, erwähnten diesen Übelstand und betonten, daß er zu Ungenauigkeiten der

Methode Anlaß gebe. Nach meinen Erfahrungen kann man denselben vollständig beseitigen, wenn man die Meßzylinder nach jeder Operation reinigt, und zwar auf folgende Weise: Das Xylol wird aus den Meßzylindern durch ein Faltenfilter in die Vorratsflasche zurückgegossen, um wieder verwendet zu werden, und das Wasser kurz abtropfen gelassen. Hierauf setzt man den Zylinder auf ein Dampfrohr, das bis ans Ende der Meßröhre reicht, wie in beistehender Fig. 5 angegeben ist, und läßt 2 Minuten Dampf durchströmen⁷⁾. Dann trocknet man ihn im Luftstrom und füllt ihn mit einer gesättigten, konz. Chromschwefelsäurelösung ($K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4), läßt ihn in warmem Wasser mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und gießt nachher die Säure in die Flasche zurück. Der Meßzylinder, der noch etwas Säure enthält, wird sofort wieder über das Dampfrohr gesetzt, nochmals einige Minuten lang gedämpft und dann im Luftstrom getrocknet. Nach dieser Behandlung findet ein Haften von Wassertropfen an der Glaswand nicht mehr statt. Hat man viele Wasserbestimmungen zu machen, so wird man am besten eine größere Zahl von Zylindern anschaffen, die miteinander gereinigt werden, was wenig Zeit in Anspruch nimmt. Wir brauchen z. B. für das Reinigen von 12 Zylindern höchstens 1 Stunde.

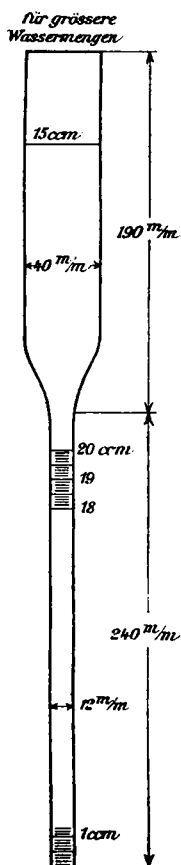


Fig. 5.

Aus dem abgelesenen Wasservolumen kann nicht ohne weiteres das Wasser berechnet werden, falls man Anspruch auf Genauigkeit der Resultate macht. Man muß bei jeder Destillation die Fehler des Meßrohres, die Meniscuskorrektur und den unvermeidlichen Wasserverlust in Rechnung bringen.

1. Fehler des Meßrohres. Die Meßröhren müssen für genaue Messungen nachgeeicht werden. Dies kann am einfachsten mit Hilfe einer Ostwaldschen Pipette mit einem verlängerten Ausflußrohr, deren Volumen bei Zimmertemperatur durch Auswägen ermittelt wurde, geschehen, worauf man für jedes Meßrohr eine Korrekturtabelle anfertigt. Die uns gelieferten, auf den unteren Meniscus geeichten Meßzylinder wiesen z. B. folgende maximale Fehler auf:

| | Maximaler Fehler ccm | Dadurch bedingter Fehler bei Anwendung von 50 g Substanz % |
|-----------------------------|-------------------------|---|
| Enge Meßröhren 6 ccm Inhalt | 0,03 | 0,06 |
| Weite „ 20 ccm „ | 0,08 | 0,16 |

2. Meniscuskorrektur. Durch das Xylol, welches das Wasser überschichtet, wird der Meniscus des letzteren zusammengedrückt. Die vorzunehmende Meniscuskorrektur ist bei Überschichtung mit Xylol bis zur angebrachten Marke bei 150 ccm nur abhängig von dem inneren Durchmesser des Meßrohres. Sie wird so bestimmt, daß man ein bestimmtes Wasservolumen in das Meßrohr bringt und abliest; dann füllt man mit Xylol bis zur Marke 150 ccm auf und liest wieder ab. Die Differenz zwischen beiden Ablesungen entspricht der Meniscusveränderung. Sie beträgt für die von mir gebrauchten engen Meßröhren (6 mm Durchm.) 0,02 ccm und für die weiten Meßröhren (12 mm Durchm.) 0,09 ccm, welche Beträge der Ablesung zugefügt werden.

3. Verlustkorrektur. Wenn man Xylol mit genau abgemessenen Wassermengen versetzt und destilliert, so findet man nicht mehr das angewandte Wasservolumen im Meßrohr. Es tritt stets ein relativ großer Verlust ein. Zunächst glaubte ich, dieser Verlust sei auf die Verwendung von Korkstopfen zurückzuführen. Versuche mit

Apparaten, die an den Verbindungsstellen Glasschliffe aufwiesen, ergaben, daß die Verluste auch bei diesen auftraten.

Außer Michel (l. c.) berücksichtigten die Autoren, welche die Destillationsmethode verwendeten, diese Fehlerquelle nicht. Michel nimmt auf Grund zweier Versuchsreihen mit 5 und 10 ccm Wasser, die er anführt, an, die Verluste wachsen proportional der überdestillierten Wassermenge; er setzt für jeden Kubikzentimeter abgemessenen Wassers einen Verlust von 0,03 ccm ein. Diese Angaben bestätigten sich bei Verwendung meiner Apparate, die anders dimensioniert sind, nicht. Es scheint also, daß der Verlustbetrag mit der Form des gewählten Apparatsystems im Zusammenhang steht. Ich stellte deshalb an vier, in diesem Institute benutzten Apparaten durch zahlreiche Destillationen von 200 ccm wassergesättigtem Xylol mit verschiedenen, genau abgemessenen Wassermengen (0,28, 0,5, 1, 2, 4, 5,99 und 10 ccm) die Verluste fest. Dabei stellte sich heraus, daß dieselben für alle vier Apparate innerhalb der Fehlergrenzen $\pm 0,02$ ccm für eine bestimmte Wassermenge übereinstimmten, daß sie aber nicht proportional der angewandten Kubikzentimeter Wasser waren. Beim Destillieren kleiner Wassermengen geht relativ mehr Wasser verloren als bei größeren. Ich stelle die erhaltenen Zahlen, die jeweils die Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen, welche unter sich bis zu 0,04 ccm differierten, in der folgenden Tabelle 1 zusammen.

Tabelle 1.

| Zahl der Ver- suchs- serien | Wasser ange- wandt ccm 2 | Wasser gefunden im Meßrohr: | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|----------------|-----------------------|----|
| | | Apparat 1 ccm 3 | Δ ccm 4 | Apparat 2 ccm 5 | Δ ccm 6 | Apparat 3 ccm 7 | Δ ccm 8 | Apparat 4 ccm 9 | Δ ccm 10 | Δ Mittel ccm 11 | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 2 | 0,28 | 0,21 | 0,07 | 0,22 | 0,06 | 0,21 | 0,07 | 0,20 | 0,08 | 0,07 | |
| 2 | 0,50 | 0,40 | 0,10 | 0,41 | 0,09 | 0,40 | 0,10 | 0,41 | 0,09 | 0,09 | |
| 2 | 1,00 | 0,88 | 0,12 | 0,87 | 0,13 | 0,88 | 0,12 | 0,90 | 0,10 | 0,12 | |
| 6 | 2,00 | 1,83 | 0,17 | 1,84 | 0,16 | 1,83 | 0,17 | 1,84 | 0,16 | 0,16 | |
| 5 | 4,00 | 3,81 | 0,19 | 3,82 | 0,18 | 3,81 | 0,19 | 3,83 | 0,17 | 0,18 | |
| 2 | 5,99 | 3,82 | 0,17 | 5,79 | 0,20 | 5,80 | 0,19 | 5,78 | 0,21 | 0,19 | |
| 1 | 10,00 | 9,79 | 0,21 | 9,81 | 0,19 | 9,82 | 0,18 | 9,80 | 0,20 | 0,20 | |

Die in Kolonne 11 eingetragenen Δ -Mittel für die Verlustkorrekturen sind in Fig. 6 als Ordinaten in $\frac{1}{100}$ ccm eingetragen, währenddem auf der Abszissenachse das angewandte Wasser in Kubikzentimetern angeführt ist. Ich

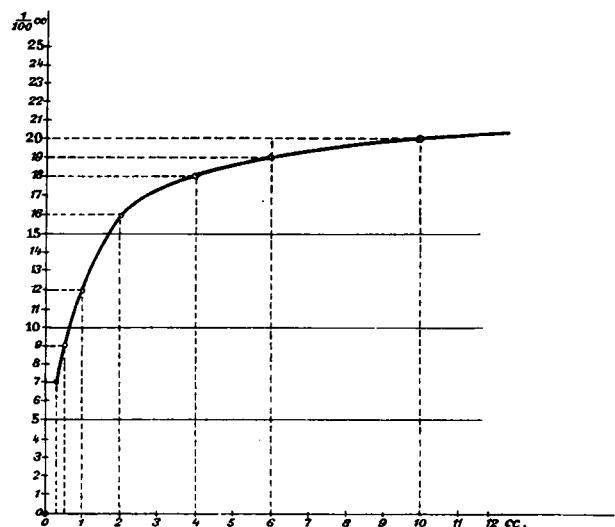


Fig. 6.

entnehme bei Destillationsversuchen für alle vier Apparate die in Rechnung zu bringenden Verluste dieser Kurve. Für Apparate, die den hier gebrauchten in den Dimensionen entsprechen, werden sich diese Zahlen allgemein anwenden lassen. Für andere Apparate dagegen muß die Verlustkurve durch besondere Versuche ermittelt werden.

⁷⁾ Siehe auch Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen.

Zur Berechnung der Resultate diene folgendes Beispiel:

| Substanz: Angewandte Kohle g | Meß- röhre No | Wasser ab- gelesen ccm | Meßrohr- korrektur ccm | Meniscus- korrektur ccm | Verlust- korrekt. ccm | Wasser- total ccm | Wasser % |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------|
| 41,5 | 12 | 0,64 | +0,01 | +0,02 | +0,10 | 0,77 | 1,86 |
| 42,4 | 13 | 0,64 | +0,02 | +0,02 | +0,10 | 0,78 | 1,84 |
| | | | | | | Mittel | 1,85 |

In Tabelle 2 führe ich zunächst die nach der neuen Methode ermittelten Wassergehalte verschiedener fester, lufttrockener Brennstoffe an. Um ein Bild über die Genauigkeit der Einzelbestimmungen zu geben, sind je-

weils die beiden Parallelbestimmungen gesondert einge-
tragen.

Zum Vergleiche enthalten die Kolonnen 4, 5 und 6 diejenigen Feuchtigkeitsgehalte, welche aus der Gewichtszunahme eines mit Chlorcalcium gefüllten U-Rohres beim Erwärmen der Brennstoffproben auf 100° in einem Strome sauerstofffreien Stickstoffs berechnet werden. Die Kolonnen 7, 8 und 9 umfassen die aus der Gewichtsabnahme der im Toluoltrockenschrank auf 103° zwei Stunden lang erhitzten Proben berechneten Werte. Die erstere Methode gibt im allgemeinen richtige Wassergehalte; allerdings dauert die Wasserbestimmung bei stark wasserhaltigen Brennstoffen ziemlich lange.

Tabelle 2.

Wasserbestimmungen in festen Brennstoffen.

| Brennstoff | Destillation mit Xylol | | | im Stickstoffstrom | | | im Toluoltrockenschrank | | |
|--|------------------------|---------------|-------------|--------------------|---------------|-------------|-------------------------|---------------|-------------|
| | Vers. I 1 | Vers. II 2 | Mittel 3 | Vers. I 4 | Vers. II 5 | Mittel 6 | Vers. I 7 | Vers. II 8 | Mittel 9 |
| Holz und Torf: | | | | | | | | | |
| Hobelspäne, getrocknet | 7,69 | 7,83 | 7,76 | 7,90 | 7,80 | 7,85 | 7,49 | 7,53 | 7,51 |
| Sägespäne, getrocknet | 5,06 | 5,06 | 5,06 | 5,40 | 5,47 | 5,44 | 4,96 | 4,86 | 4,91 |
| Schweizerischer Torf getrocknet | 5,88 | 5,92 | 5,90 | 5,83 | 6,03 | 5,93 | 5,76 | 5,76 | 5,76 |
| Braunkohlen: | | | | | | | | | |
| Böhmische Braunkohle | 23,63 | 23,66 | 23,65 | 23,35 | 23,59 | 23,47 | 22,78 | — | 22,78 |
| Bosnische Braunkohle | 15,53 | 15,47 | 15,50 | 15,23 | 15,53 | 15,38 | 14,06 | 13,97 | 14,02 |
| Braunkohle von Sumatra | 10,45 | 10,55 | 10,50 | 10,65 | — | 10,65 | 9,88 | 9,88 | 9,88 |
| Lignite des Bouches du Rhône | 8,18 | 8,38 | 8,28 | 8,32 | 8,20 | 8,26 | 7,09 | 7,05 | 7,07 |
| Spanische Kohle | 4,97 | 4,97 | 4,97 | 4,96 | 5,08 | 5,02 | 4,09 | 4,07 | 4,08 |
| Steinkohlen: | | | | | | | | | |
| Saarflammkohle | 9,41 | 9,46 | 9,43 | 9,42 | 9,37 | 9,40 | 7,53 | 7,54 | 7,54 |
| „ | 6,41 | 6,25 | 6,33 | 6,51 | 6,33 | 6,42 | 5,13 | 5,11 | 5,12 |
| „ | 5,75 | 5,78 | 5,77 | 5,99 | 5,93 | 5,96 | 4,57 | 4,49 | 4,53 |
| „ | 3,87 | 3,91 | 3,89 | 3,85 | 3,94 | 3,90 | 3,02 | 3,01 | 3,02 |
| Saarfettkohle | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 2,52 | 2,58 | 2,55 | 2,06 | 2,02 | 2,04 |
| „ | 1,87 | 1,82 | 1,85 | 1,77 | 1,75 | 1,76 | 1,14 | 1,16 | 1,15 |
| Englische Gaskohle | 3,68 | 3,68 | 3,68 | 3,74 | 3,74 | 3,74 | 3,29 | 3,34 | 3,32 |
| Französische Gaskohle | 2,42 | 2,49 | 2,46 | 2,53 | 2,55 | 2,54 | 2,24 | 2,26 | 2,25 |
| Ruhrfettkohle | 2,30 | 2,32 | 2,31 | 2,21 | 2,16 | 2,19 | 1,92 | 1,85 | 1,88 |
| „ | 1,85 | 1,86 | 1,86 | 1,77 | 1,74 | 1,76 | 1,30 | 1,34 | 1,32 |
| Ruhrmagerkohle | 1,06 | 1,14 | 1,10 | 1,21 | 1,14 | 1,17 | 0,94 | 0,89 | 0,92 |
| „ | 1,00 | 0,90 | 0,95 | 0,86 | 0,82 | 0,84 | 0,71 | 0,72 | 0,72 |
| Ruhrgaskohle | 3,06 | 3,03 | 3,05 | 3,06 | 2,98 | 3,02 | 2,40 | 2,37 | 2,39 |
| Russischer Anthrazit von Donetz | 3,91 | 3,93 | 3,92 | 4,08 | — | 4,08 | 4,34 | 4,24 | 4,29 |
| „ | 3,85 | 3,93 | 3,89 | 3,72 | 3,62 | 3,77 | 3,91 | 3,94 | 3,93 |
| Walliser Anthrazit von Dorénaz | — | 4,57 | 4,57 | 4,98 | 5,00 | 4,99 | 4,93 | 4,96 | 4,95 |
| „ „ Grone | 3,50 | 3,48 | 3,49 | 4,31 | 4,15 | 4,23 | 4,40 | 4,35 | 4,38 |
| Kokse und Briketts: | | | | | | | | | |
| Gaskoksgrieß | 1,07 | 1,04 | 1,06 | 1,19 | 1,05 | 1,12 | 1,15 | 1,06 | 1,10 |
| Ruhrkoks | 0,58 | 0,56 | 0,57 | — | — | — | 0,61 | 0,65 | 0,63 |
| Oberrheinische Steinkohlenbriketts | 1,62 | 1,53 | 1,58 | — | 1,87 | 1,87 | 1,52 | 1,50 | 1,51 |
| Braunkohlenkoks briketts | 5,76 | 5,82 | 5,79 | 6,48 | 6,39 | 6,44 | 6,00 | 5,90 | 5,95 |
| Holz briketts mit Öl getränkt | 7,48 | 7,82 | 7,65 | — | — | — | 11,77 | 11,34 | 11,56 |

Tabelle 3.

Wasserbestimmungen in Teeren und Ölen^{a)}.

| Brennstoff | Destillation mit Xylol | | | Direkte Destil- lation |
|-----------------------------------|------------------------|----------|--------|------------------------------|
| | Vers. I | Vers. II | Mittel | |
| Kammerofenteer I | 1,25 | 1,32 | 1,29 | 1,33 |
| „ II | 5,40 | 5,45 | 5,43 | 5,82 |
| Koks ofenteer I | 2,36 | 2,35 | 2,35 | 2,42 |
| „ II | 1,65 | 1,69 | 1,67 | 1,65 |
| „ III | 3,43 | 3,48 | 3,46 | 3,57 |
| „ IV | 6,75 | 6,75 | 6,75 | 6,67 |
| Wassergasteer | 36,6 | 36,6 | 36,6 | 36,5 |
| Horizontal ofenteer | 8,80 | 8,63 | 8,72 | — |
| „ | 5,58 | 5,45 | 5,52 | — |
| Schrägo fenteer | 7,28 | 7,33 | 7,30 | — |
| Vertikal ofenteer | 2,20 | 2,18 | 2,19 | — |
| Ölgasteeröl | 0,82 | 0,85 | 0,83 | 0,8 |
| Anthracenöl | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,2 |
| Mexikanisches Roherdöl | 9,65 | 9,47 | 9,56 | — |
| Argentinisches Roherdöl | 2,67 | 2,67 | 2,67 | — |

^{a)} Siehe auch Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette. IV. Auflage, S. 27 u. 328; Weißgerber, Über die

In Tabelle 3 gebe ich die Wassergehalte verschiedener untersuchter flüssiger Brennstoffe an. Bei einigen sind zu Vergleichszwecken die nach dem direkten Destillationsverfahren mit größeren Brennstoffmengen (1—2 kg) erhaltenen Wassergehalte beigegeben.

Aus beiden Tabellen ersieht man sofort, daß man bei Anwendung der Xylolmethode Werte findet, die sowohl untereinander, wie mit den nach anderen direkten Methoden ermittelten gut übereinstimmen, mit Ausnahme gewisser Anthrazite.

Die aus dem Gewichtsverluste im Trockenschrank berechneten Wassergehalte fallen wegen der bei der Erwärmung der Brennstoffe stattfindenden Oxydation der letzteren im allgemeinen etwas zu tief aus. Genaue Werte erhält man nach dieser Methode eigentlich nur bei völlig entgasten Koksen.

Verfahren zur Untersuchung des Stahlwerksteers, Glückauf 1913, S. 287ff.; Constam und Schläpfer, Über Treiböle, Z. Ver. d. Ing. 1913, 1489 ff. I. C. Allen and W. A. Jacobs, Methods for the determination of water in petroleum and its products. Technical Paper 25. Bureau of Mines. Washington 1912.

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.“