löst es sich nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Die concentrirte ätherische Lösung ist wie die wässrige dunkel carminroth gefärbt, die sehr verdünnte jedoch gelb bis rothgelb. Wurde zu der in Versuch 3.) erwähnten Flüssigkeit nach Zusatz von Zink, Sulfoeyankalium und etwas Salzsäure Aether hinzugefügt und umgeschüttelt, so nahm die Aetherschicht noch eine deutlich röthlich gelbe Färbung an, während diese bei Versuchen mit den Lösungen 1 und 2 mehr oder weniger carminroth erschien.

Da Eisenoxydlösungen und auch Untersalpetersäure (Chem. Centralbl. 1852, 303) mit Sulfoeyankalium rothe Flüssigkeiten bilden, so kann die Empfindlichkeit der Molybdänsäurereaction bei Gegenwart dieser Verbindungen beeinträchtigt werden, und bei sehr verdünnten Lösungen ist diess auch in der That der Fall. C. Claus hat nun beobachtet, dass Oxalsäure und Phosphorsäure das Sulfoeyaneisen zerstören und man bei Gegenwart dieser Körper mit Sulfoeyankalium in Eisenoxydlösungen keine rothe Färbung erhält. Analog verhält sich auch Oxalsäure zu dem Sulfoeyanmolybdän in verdünnten Lösungen, in concentrirten dagegen geht die carminrothe Farbe nur in eine rothgelbe über. Freie Phosphorsäure, welche das Sulfoeyaneisen sofort zerstört, wirkt auf die concentrirte Lösung des Sulfoeyanmolybdäns nicht ein. Die rothe Färbung, die Untersalpetersäure in Sulfoeyankaliumlösung erzeugt, verschwindet durch Zusatz von Harnstoff oder Alkohol und ebenso wie die Eisenreaction auch durch Oxalsäure und Phosphorsäure. Soll daher in einer Flüssigkeit, welche neben Molybdänsäure auch Eisenoxyd oder Untersalpetersäure enthält, die Molybdänsäure auf angegebene Weise noch mit Deutlichkeit erkannt werden, so muss man durch Zusatz von Salzsäure die Untersalpetersäure in der Wärme zersetzen, alsdann etwas Phosphorsäure hinzufügen und die Flüssigkeit wie angegeben weiter behandeln.

Beiträge zur Analyse des Roheisens.

Von

G. Lippert.

Vor einiger Zeit hatte ich als Assistent des hiesigen Laboratoriums Gelegenheit, die vollständige, quantitative Analyse einiger durch vorzügliches krystallinisches Gefüge sich auszeichnender Spiegeleisenproben auszuführen. Auf Wunsch des Herrn Professor Fresenius theile ich

nachstehend die bei den Analysen befolgte Methode, sowie die bei Ausführung derselben gemachten Erfahrungen mit. ¹⁾

Jeder, der Roheisen-Analysen gemacht hat, weiss, dass man hierbei hauptsächlich mit drei Unannehmlichkeiten zu kämpfen hat:

1) Mit der Schwierigkeit, die im Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen massenhafte Menge des Eisens aus dem Wege zu schaffen, um dadurch die in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheile in einen engeren Raum zu vereinigen.

2) Mit den eigenthümlichen organischen, stickstoffhaltigen Substanzen, welche sich bei der Lösung des Roheisens in Königswasser in grosser Menge bilden. Sie sind theilweise in Säuren löslich, gehen also in's Filtrat über; theilweise lösen sie sich, nachdem die Säure ausgewaschen ist, in Wasser, und trüben das erste Filtrat; theilweise endlich sind sie in Säuren und Wasser unlöslich, bleiben also bei dem ausgewaschenen, in Königswasser unlöslichen Theil des Roheisens zurück, woraus sie durch Ammon ausgezogen werden können. Die ammoniakalische Lösung ist tiefbraun und wird durch eine Säure vollständig gefällt. Dampft man sie in Platin zur Trockene ein, so bleibt eine braune, glänzende Substanz zurück, welche stärker erhitzt brennt, nach verbranntem Horn riecht, eine schwer verbrennliche Kohle und endlich, nach heftigem Glühen, etwas reine, weisse Kieselsäure zurücklässt.

¹⁾ Ich bin in der Lage, die Ergebnisse einer dieser Analysen veröffentlichen zu können. Es ist die des ausgezeichneten Spiegeleisens, welches in den Werken des Cöln-Müsener Bergwerks-Actien-Vereins aus dem Müsener Spatheisenstein (dessen Zusammensetzung ich nach meiner Analyse ebenfalls beifüge) producirt wird.

Spatheisenstein aus der Grube Stahlberg bei Müsen.

Kohlensaures Eisenoxydul	74,47 Proc.
Kohlensaures Manganoxydul	17,08 „
Kohlensaurer Kalk	1,34 „
Kohlensaure Magnesia	5,75 „
In Salzsäure unlöslicher Rückstand	1,08 „
Feuchtigkeit	0,09 „
	<hr/> 99,81 Proc.

Ausserdem waren noch folgende Körper in nachweisbarer, aber unbestimmbarer Menge vorhanden:

Zink, deutliche Spur.

Kupfer, deutliche Spur.

Kobalt und Nickel, sehr geringe Spuren.

Kali und Lithion, spectralanalytisch nachweisbare Spuren.

Natron, etwas stärkere Spur.

Schwefel, in kleinster Menge.

Arsen und Antimon, in äusserst geringer Menge.

Phosphor, unendlich kleine Spur.

3) Mit der Schwierigkeit, die besonders dem Spiegeleisen stets beigemengte Schlacke quantitativ zu bestimmen. Man sollte diese Bestimmung immer versuchen, auch wenn die Schlacke, unter welcher das Eisen erblasen ist, nicht vorliegt; denn obgleich es dem Fabrikanten wohl nur selten von Werth sein dürfte, die Quantität der beigemengten Schlacke kennen zu lernen, so bietet die Bestimmung derselben dem Analytiker immer eine schätzenswerthe Controlé, welche man bei einem so complicirten Körper wie das Roheisen am allernothwendigsten braucht.

Die nun folgende Darlegung des eingeschlagenen Verfahrens wird zeigen, wie versucht wurde, die erste der genannten Hauptschwierigkeiten ganz zu beseitigen, die zweite thunlichst zu vermeiden und die Bestimmung der Schlacke zu ermöglichen.

1. Bestimmung des Eisens.

Das Roheisen wurde in linsengrosse Stückchen zerschlagen, gut gemengt, ein halbes Gramm abgewogen, in Salzsäure gelöst, der unlös-

Spiegeleisen, aus obigem Spatheisenstein erblasen.

Eisen	82,860 Proc.
Mangan	10,707 „
Nickel	0,016 „
Kobalt	Spur.
Kupfer	0,066 „
Aluminium	0,077 „
Titan	0,006 „
Magnesium	0,045 „
Calcium	0,091 „
Kalium	0,063 „
Natrium	Spur.
Lithium	Spur.
Arsen	0,007 „
Antimon	0,004 „
Phosphor	0,059 „
Schwefel	0,014 „
Stickstoff	0,014 „
Silicium	0,997 „
Kohlenstoff	4,323 „
An einen Theil des Siliciums, welches als SiO_2 in der eingeschlossenen Schlacke enthalten ist, gebundener Sauerstoff	0,475 „
In den Basen der Schlacke (Al_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO und Alkalien) enthaltener Sauerstoff	0,190 „
	<hr/> 100,014 Proc.

R. Fresenius.

liche Rückstand nach dem Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter auf Eisen geprüft und eventuell das hier abgeschiedene, in Salzsäure gelöste Eisenoxyd zu der Hauptlösung gebracht. Diese wurde nunmehr lange Zeit gekocht, um den Kohlenwasserstoff auszutreiben, mit chlorsaurem Kali oxydirt, durch Kochen vom überschüssigen Chlor befreit und mit Zinnchlorür (diese Zeitschrift, 1. 26) titirt. Oder man fällte die oxydirte Eisenlösung mit Ammon, löste das oberflächlich ausgewaschene Eisenoxydhydrat in verdünnter heisser Schwefelsäure, reducirte die schwefelsaure Lösung mit Zink und titirte mit Chamäleon (siehe diese Zeitschrift, 1. 329).

2. Bestimmung der Gesamtmenge des Siliciums, der Thonerde, der alkalischen Erden und Alkalien, sowie des Mangans, Zinks, Kobalts und Nickels.

Ungefähr 10 Grm. Roheisen wurden in einer geräumigen Platinschale in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, die nicht mehr nach Salzsäure riechende Masse mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und filtrirt. Man bekam hierdurch einen Rückstand (a) und eine Lösung (b).

Der Rückstand (a) wurde nun mit kohlensaurem Natron-Kali (und — bei Gegenwart von Graphit — mit etwas Salpeter) geschmolzen, die Kieselsäure wie üblich abgeschieden, und nach dem Wägen auf ihre Reinheit geprüft. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit wurde mit Ammon und Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung gekocht und einstweilen aufbewahrt. Sie heisse (c). Die vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Kalk und Magnesia geprüft.

Die Lösung (b) erhitzte man in einer grossen, ächten Porzellschale, oxydirt mit Salpetersäure, liess erkalten, verdünnte stark mit Wasser, neutralisirte den grössten Theil der freien Säure mit Ammon und setzte dann so viel kohlensaures Ammon zu, dass sich die Flüssigkeit eben etwas trübte, zugleich aber noch deutlich sauer reagirte. (Enthält die Lösung (b) nicht viel freie Säure, so muss ihr Salmiak in bedeutender Menge zugesetzt werden.) Man kochte nun rasch auf, erhielt die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen und filtrirte kochend durch ein grosses, mit Säure ausgezogenes Faltenfilter ab. —

Diese ausgezeichnete Methode, Eisen von allen anderen Oxyden der 4. Gruppe zu trennen, rührt von Herschel her und ist später von Schwarzenberg, namentlich auch zur Trennung des Eisenoxyds

von Nickeloxydul, empfohlen worden. Sie ist namentlich dann vorzüglich am Platze, wenn das Eisen stark vorwiegt. Die Trennung ist bei sorgfältiger Ausführung meist absolut, und nur selten bekommt man eine geringe Menge Eisen in's Filtrat, welches dann leicht durch etwas Ammon zu beseitigen ist. —

Die von dem oben erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt zuweilen noch etwas Eisenoxyd, den grössten Theil der in Lösung übergegangenen Thonerde, ferner alles Mangan, Zink, Kobalt und Nickel, sowie alle Oxyde der ersten und zweiten Gruppe. — Sie wurde, nachdem die früher erhaltene Lösung (c) hinzugebracht war, mit Ammon in geringem Ueberschuss gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals mit Ammon gefällt. Man filtrirte ab und hatte jetzt, nachdem beide Filtrate vereinigt waren, einen Niederschlag (d) und ein Filtrat (e).

Der Niederschlag (d) wurde wiederum in Salzsäure gelöst, in Platin eingedampft, mit reiner Kalilauge gekocht, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und mit Ammon gefällt; dann trocknete man den Niederschlag, schmolz ihn mit etwas zweifach schwefelsaurem Kali, um etwaige Kieselsäure abzuscheiden, und fällte in dem heissen wässerigen Auszug der Schmelze die Thonerde mit Ammon. Der übrige Theil der Thonerde ist bei der Hauptmasse des ausgefällten Eisenoxyds. Dieses wurde getrocknet, durch Glühen in Wasserstoffgas reducirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Rückstand mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, die wässrige Lösung zur Abscheidung etwaiger Titansäure gekocht, dann mit Ammon gefällt und schliesslich die Thonerde mittelst Kalilauge von der beigemengten geringen Menge Eisenoxyd befreit.

Die Flüssigkeit (e) wurde mit Schwefelammonium gefällt und somit ein Niederschlag (f) und ein Filtrat (g) erhalten.

Der Niederschlag (f) enthält möglicher Weise die Schwefel-Verbindungen von Kupfer (welches hier nicht bestimmt wird), Kobalt, Nickel, Mangan und Zink. Er wurde noch feucht mit Essigsäure behandelt, wodurch die Hauptmasse des Mangans in Lösung ging. Es resultirte ein geringer schwärzlicher Rückstand, der Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und eine geringe Menge Mangan enthalten konnte. Man suspendirte ihn in etwas Wasser, gab ein Paar Tropfen Salzsäure zu, wodurch Zink und Mangan gelöst wurden, Kobalt, Nickel und Kupfer zurückblieben. Die salzsaure Lösung wurde in Platin eingedampft, mit überchüssiger Kalilauge gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff-Wasser auf Zink geprüft und das rückständige Mangan der Hauptmasse des-

selben beigegeben. Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand wurde in Königswasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und im eingedampften Filtrate Kobalt und Nickel zusammen mit Kalilauge gefällt und gewogen. Dann löst man in starker Salzsäure und bestimmt eventuell das Kobalt mittelst salpetrigsauren Kali's und Essigsäure. Die vereinigte Manganlösung wurde wieder mit Schwefelammonium gefällt, und das Schwefelmangan nach der Methode von H. Rose im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen. Nach dem Wägen löste man es in Salzsäure, fällte, ohne vorher zu filtriren, mit Schwefelammonium und behandelte den Niederschlag mit ganz verdünnter Salzsäure, um zu sehen, ob etwas Kobalt und Nickel in die essigsäure Lösung übergegangen war.

Das Filtrat (g) wurde in einer grossen Platinschale eingedampft, der Salmiak bei möglichst niederer Temperatur verjagt, aus dem mit etwas Wasser und Salzsäure aufgenommenen Rückstande der Kalk mit Ammon und oxalsaurem Ammon und dann die Magnesia mit etwas Phosphorsäure ausgefällt. Man nahm darauf die überschüssige Phosphorsäure mit essigsauerm Blei und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff weg und wog die durch gelindes Glühen von den Ammonsalzen befreiten Alkalien zusammen als Chlormetalle. Dann fällte man das Kali mit Platinchlorid und prüfte das durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Platin befreite Filtrat nach dem Eindampfen mittelst des Spectral-Apparates auf Lithion. Natron ergab sich — da die Lithionspuren unwägbar waren — aus der Differenz.

3.) Bestimmung der Metalle der 5. und 6. Gruppe und der Phosphorsäure.

10. Gramm Roheisen wurden mit einem vorher erhitzten Gemische von 1 Volumen Salpetersäure und 3 Volumen Salzsäure übergossen. Es bildete sich während der durch Erhitzen beschleunigten Lösung ein zäher Schaum, der nicht zerging. (Er besteht aus der sich in höchst feiner Zertheilung abscheidenden Kieselsäure, gemischt mit einer braunen organischen Substanz. Um Verlust durch das Heraustreten des Schaumes zu vermeiden, nehme man einen recht geräumigen, langhalsigen, schief liegenden Kolben.)

Nachdem die Einwirkung des ersten Aufgusses dem Anschein nach vorbei war, goss man die Lösung vorsichtig ab und erhitzte die meist aus Schlacke bestehenden zusammenhängenden Reste des Roheisens mit einer neuen Portion Königswasser, digerirte wiederum eine Zeit lang und filtrirte die vereinigten, stark verdünnten Lösungen.

Bei dem Lösungs-Process grösserer Mengen (50—100 Gramm) der von mir untersuchten Spiegeleisensorten wurden immer eigenthümliche, metallglänzende Flitterchen bemerkt, welche sowohl dem Königswasser, als auch der Gebläsehitze widerstanden. Von zweifach schwefelsaurem Kali wurden sie sehr langsam und unvollständig gelöst; die mit kaltem Wasser aufgenommene Schmelze liess beim Kochen Titansäure fallen. Unter dem Mikroskop erschienen sie als dünne, unregelmässige Blättchen, und bestanden anscheinend aus einem hell- und einem dunkelglänzenden Körper. In der That wurde durch Kochen mit reiner concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali und Leiten der Dämpfe in klares Kalkwasser Graphit nachgewiesen. Die Titansäure schied sich hierbei, mit Chromoxyd verbunden, als weisses Pulver ab. Auch in Flusssäure und Salpetersäure war die Titan-Verbindung löslich. Ich erhielt die Flitter ganz rein, indem ich den in Königswasser unlöslichen Rückstand einige Male abwechselnd mit Natronlauge und Säure behandelte.

Ich kehre wieder zu dem Königswasser-Auszug des Roheisens zurück. Man behandelte ihn erst kalt, dann bei 70° mit Schwefelwasserstoffgas, wobei er, auch bei noch so langem Einleiten, durch die in Lösung gegangene organische Substanz immer bräunlich gefärbt blieb, filtrirte ab, und hatte somit einen Niederschlag (a) und ein Filtrat (b).

Der Niederschlag (a) bestand grösstentheils aus Schwefel. Er wurde mit Schwefelkohlenstoff kalt geschüttelt, der geringe schwärzliche Rückstand auf ein Filter gebracht, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, mit einigen Tropfen Schwefelammonium digerirt, das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel zur Trockne gebracht, mit rother rauchender Salpetersäure oxydirt, eingedampft, mit ein wenig kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, und mit einer Spur Natronsalpeter geschmolzen. Die Schmelze laugte man dann mit wenig kaltem Wasser aus, fällte die mit Salpetersäure angesäuerte, erhitzte und mit Ammon alkalisch gemachte Lösung mit Magnesiamixtur, wog den geringen Niederschlag und überzeugte sich dann durch Behandlung seiner salzsauren Lösung, dass er wirklich arsensaure Ammon-Magnesia war. Der im Wasser ungelöst gebliebene Theil der Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit der von der arsensauren Ammon-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt, daraus die geringe Antimonmenge durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach Abscheidung einer Spur Schwefelkupfer gewogen.

Den in Schwefelammonium unlöslichen Theil des Schwefelwasserstoff-Niederschlages prüfte man auf die Metalle der fünften Gruppe; er bestand nur aus Schwefelkupfer.

Das Filtrat (b) wurde längere Zeit zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit etwas reinem Eisenchlorid versetzt, dann, nachdem die Lösung mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt war, mit kohlensaurem Baryt gefällt. Der alle Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wurde mit Salzsäure behandelt, der gelöste Baryt mit Schwefelsäure, und im eingeeengten Filtrat die Phosphorsäure mit salpetersaurer Molybdänlösung gefällt.

Den in Königswasser unlöslichen Theil des Roheisens schmolz man mit Soda und Salpeter zusammen und prüfte die Schmelze auf Phosphorsäure.

Ein Versuch, den Phosphor durch Lösen des Roheisens in Salzsäure als Phosphorwasserstoff auszutreiben, misslang. Der grösste Theil des Phosphors befand sich als Phosphorsäure in Lösung.

Als Auffang-Flüssigkeit war eine neutrale Silberlösung vorgeschlagen. In dem darin entstandenen Niederschlag war gar kein Phosphor; in dem Filtrate nur eine Spur Phosphorsäure.

4. Bestimmung des Schwefels.

Man brachte in eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Kork 10 Gramm Roheisen und Wasser. Durch die eine Durchbohrung führte ein Rohr bis unter das Niveau des Wassers; durch dasselbe wurde allmählich Salzsäure gegossen und der Kolben erhitzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Die Gase entwichen durch die in der zweiten Durchbohrung enthaltene Glasröhre und durchstrichen zwei U förmige, mit stark alkalischer Bleilösung beschickte Röhren. Nach dem Lösungs-Process wurde noch Luft durch den Apparat gesaugt. Man verpuffte nun das auf einem kleinen Filterchen gesammelte Schwefelblei mit etwas Salpeter und Soda, und fällte in dem wässrigen, durch Kohlensäure von gelöstem Bleioxyd befreiten Auszuge der Schmelze, nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreite Eisenchlorürlösung, sowie der in Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand wurden auf Schwefelsäure resp. Schwefel geprüft; jedoch immer mit negativem Resultat.

Den Schwefel in der Königswasserlösung des Roheisens durch direktes Fällern mit Chlorbaryum zu bestimmen, ist nicht zu empfehlen; denn, wenn auch das neutrale Eisenchlorid den schwefelsauren Baryt nicht merklich löst, so ist es, wie bekannt, die Masse überschüssiger Salzsäure und Salpetersäure, welche einen grossen Theil des Barytsulfates in Lösung erhält. Die Königswasser-Lösung abzdampfen ist

lätig, schon deswegen, weil sich leicht basisches Eisensalz abscheidet, welches man schliesslich doch wieder in Salzsäure lösen muss.

In einer solchen Lösung erhielt ich durch Chlorbaryum erst nach langem Stehen einen sehr geringen Niederschlag; er erwies sich stark eisenhaltig, und löste sich beim Auswaschen mit ganz verdünnter heisser Salzsäure fast vollständig wieder auf.

5. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach der Methode von Boussingault (Compt. rend. 52. S. 1008.1250. — und diese Zeitschrift 1. 114.) vorgenommen.

6. Bestimmung des Kohlenstoffs.

Für die Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffs (die Quantität des Graphits war unbestimmbar) wurde mit bestem Erfolge die von W. Weyl (diese Zeitschrift 1. 112 und 250) angegebene Methode angewandt. Man löste demnach das Roheisen mit Hülfe des galvanischen Stroms in verdünnter Salzsäure, welche sich in einem grossen Becherglase befand. Zwar entzieht sich ein Theil des Eisens der Lösung, indem durch das Poröswerden der Masse der Zusammenhang mit dem galvanischen Strom aufgehoben wird, doch bleibt dieser Theil in so kleinen Flitterchen zurück, wie man sie nicht leicht in einem Diamantmörser bei Anwendung von viel Zeit und Mühe erhalten kann. Sie verbrennen, im Sauerstoffstrome erhitzt, mit Leichtigkeit. Die so erhaltene kohlige Masse wurde in einen Porzellanmörser gespült, zerrieben und auf einen kleinen Trichter, dessen Hals an einer Stelle etwas ausgezogen und mit ausgeglühtem Asbest locker verstopft war, abgeschlemmt.

Man überzeugte sich hierdurch, dass keine grösseren Stückchen unzersetztes Roheisen von der Kohle umhüllt wurden, denn solche wären eventuell zu wägen und abzuziehen gewesen.

Nachdem die Kohle im Trichter scharf getrocknet war, brachte man sie mit dem Asbest in Porzellanschiffchen, schob diese in eine vorn mit einer langen Lage körnigen Kupferoxyds ohne Kanal gefüllte Verbrennungsröhre und verbrannte in reinem Sauerstoffgas mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr, Schwefelsäure-Röhrchen und Mulder'schem Natron-Kalk-Rohr (diese Zeitschrift. 1. 2.)

Der Mulder'sche Apparat leistete hier, wo eine ungleichmässige Entwicklung der Kohlensäure, die ausserdem mit Sauerstoffgas gemengt ist, nicht vermieden werden kann, ganz vorzügliche Dienste.

Mehrere Kohlenstoff-Bestimmungen in demselben Spiegeleisen, auf die erwähnte Weise ausgeführt, lieferten sehr übereinstimmende Resultate.

7. Bestimmung der Schlacke und der Titansäure.

Löst man Roheisen in heisser Salzsäure, so wird die etwaige beigemengte Schlacke mehr oder weniger angegriffen; löst man aber mit Hülfe des galvanischen Stroms, so bleibt alle Schlacke unzersetzt bei der Kohle und dem Theil des Eisens, welcher sich der galvanischen Lösung entzieht, zurück. Dennoch fanden sich fast alle Körper, welche oben als Bestandtheile des Roheisens aufgeführt sind, in der galvanischen Lösung, als Beweis, dass Metalle, wie Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Lithium, zum Theil als mit dem Eisen legirt zu betrachten sind. Weiter fanden sich in der galvanischen Lösung: Phosphorsäure und Kieselsäure, aber keine Schwefelsäure, keine Titansäure und kein Antimon und Arsen.

Gestützt auf diese Versuche, sowie auf die Unzersetzbarkeit der Hochofenschlacke im trocknen, luftfreien Chlorstrom, löste man eine grössere Menge des Roheisens mit Hülfe des galvanischen Stromes in ganz verdünnter Salzsäure, sammelte den kohligen Rückstand auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknete und wog bei derselben Temperatur, nahm nach gehörigem Mischen einen aliquoten Theil davon, glühte, bis die Kohle verbrannt war, kochte wiederholt mit kohlensaurer Natronlösung aus, trocknete und glühte heftig im luftfreien, trocknen Chlorstrom, bis keine flüchtigen Producte mehr entwichen. Es wurde hierdurch ein fast weisser Rückstand erhalten, der kein verflüchtigbares Eisen mehr, meistens aber noch etwas Chlormangan enthielt, welches durch kaltes Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zusetzte, leicht weggenommen werden konnte. Um die Kieselsäure, welche sich vielleicht aus dem Silicium gebildet haben konnte, fortzuschaffen, wurde mit verdünnter Natronlauge nochmals ausgekocht und so ein geringer weisslicher Rückstand erhalten, die Schlacke, welche in den von mir untersuchten Roheisenproben etwas Kieselsäure, Titansäure, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und Alkalien enthielt.

Zu einer vollständigen quantitativen Analyse reichte die geringe Menge der so erhaltenen Schlacke nicht hin; es wurde daher nur der Gehalt an Kieselsäure genau bestimmt, um hieraus und aus dem im Allgemeinen bekannten Verhältnisse zwischen dem Sauerstoff der Kieselsäure und dem Sauerstoff der Basen in Spiegeleisenschlacke die Sauerstoffmenge der Schlacke zu finden, welche in der Analyse aufgeführt werden musste, und von welcher ein Theil mit einem Theil des Siliciums zu Kieselsäure, der Rest mit Metallen zu den Basen verbunden war, welche mit der Kieselsäure die Schlacke bildeten. Hätte die beim Erblasen des untersuchten Spiegeleisens erfallene Schlacke vorgelegen,

so hätte man diese analysiren können, um danach die Bestandtheile der im Spiegeleisen eingeschlossenen genau zu berechnen. Auf diese Weise würde es dann auch möglich gewesen sein, festzustellen, welche Theile des Calciums, Kaliums etc. als Oxyde in der Schlacke und welche andere als Metalle mit dem Eisen legirt im Spiegeleisen vorhanden waren.

Die Bestimmung des Titans mit der Bestimmung der Schlacke zu vereinigen, ist nicht unter allen Umständen richtig, weil es einige Titan-Verbindungen gibt, die sich, an der Luft geglüht, nicht oxydiren, im trocknen Chlorstrome aber flüchtig sind. Hierher gehört das Cyan-Stickstoff-Titan und die oben erwähnte, mit den Graphitspuren zurückgebliebene Titan-Verbindung. Man schlug demgemäss zur Bestimmung des Titans folgendes Verfahren ein:

Der bei der Schlackenbestimmung übrig gebliebene Theil des bei 100° getrockneten kohligen Rückstandes wurde geglüht, mit Flusssäure und Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, die mit kaltem Wasser bereitete Lösung der Schmelze gekocht und die sich ausscheidende Titansäure gewogen.

Sehr gut sind auch die bei der Verbrennung in Sauerstoffgas behufs Bestimmung des Kohlenstoffs bleibenden Rückstände zur Nachweisung resp. Bestimmung des Titans zu benutzen.

Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern und in kohlensauen Salzen.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure in Mineralwassern pflegt man schon seit langer Zeit in der Weise vorzubereiten, dass man ein bestimmtes Volumen oder Gewicht des Wassers mit einer überschüssigen Menge einer kohlensäurefreien Mischung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium und wässrigem Ammon zusammenbringt. In der Art, wie man die zum Theil in Carbaminsäure übergegangene Kohlensäure wieder umwandelt, sowie in der Weise, wie man den erhaltenen Niederschlag weiter behandelt, weichen alsdann die verschiedenen Methoden von einander ab. — Während man die in dem Niederschlage enthaltene Kohlensäure anfangs über Quecksilber abschied und maass, bestimmte man sie später aus dem Gewichtsverluste auf