

fordern, dazu aber wäre es nothwendig, eine Analysenprobe von wenigstens ein Paar Gramm Gewicht zu bearbeiten.

Auch die Methode c) erscheint nicht passend. Allerdings ergibt die Rechnung, dass, wenn man beim Titriren $\frac{1}{20}$ Normalflüssigkeit anwendet, 0,2 cc etwa 0,01 Proc. Kohle entsprechen; die Methode ist aber eine solche, dass nicht die ganze Barytlösung, sondern nur ein aliquoter Theil derselben, z. B. $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$, titriert werden kann; dadurch wird die Werthung kleiner und die Genauigkeit der Analyse wesentlich verringert, abgesehen davon, dass es schwer ist, mit so verdünnten Lösungen die Schlussreaction exact zu treffen. Indessen ist die Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen, dass die Bestimmung der Kohle im Eisen zu einem zeitersparenden Titirverfahren ausgebildet werden kann.

Die Wahl blieb somit auf die volumetrische Bestimmung b) beschränkt, die das schärfste Ergebniss versprach. Ein Quantum von 0,1 cc kann im Allgemeinen bei gasometrischen Analysen nicht übersehen werden und die Erfahrung hat gezeigt, dass Versuchsfehler bei der angewendeten Kohlensäurebestimmungsmethode nicht bis zu dieser Grösse hinanreichen.

Jede Art schmiedbares Eisen und Stahl löst sich vollständig und ohne Rest in schmelzendem Bisulfat, und die Kohle darin wird vollständig durch dieses Verfahren zu Kohlensäure umgesetzt.

Kaliumbisulfat wird wie folgt zubereitet: Man schmilzt $\frac{1}{2}$ bis 1 k des im Handel vorkommenden reinsten Bisulfats in einer Platinschale und erhitzt die geschmolzene Masse so lange, als noch Blasen entweichen. Sobald die Schmelze wasserklar wurde, wird die Platinschale zum Abkühlen auf eine kalte Unterlage gestellt. Das erstarrte Salz lässt sich leicht von der Schale ablösen; auf einen Bogen weissen Schreibpapiers gelegt, wird es mittels eines blanken Messers unter wenigen leichten Hammerschlägen in Stücke zerschlagen, welche in das Auflösungsrohr A (Fig. 1) gefüllt werden können. Den Salzkuchen direct mit Hammerschlägen zu zerkleinern, ist unpassend, weil ein Theil desselben dabei zu Pulver zerfällt, dessen Reinheit und Freiheit von organischen Partikeln schwer genau zu controliren ist. Die Stücke werden ausgesucht und in trockener Büchse mit eingeschliffenem Glasstöpsel verwahrt.

Man wählt zur Schmelzung natürlich die weissesten und reinsten Stücke von dem im Handel vorkommenden Rohmaterial. Dessenungeachtet wird man finden, dass beim Schmelzen im Platingefässe jederzeit einige geringere Partikel sich von der wasserklaren Schmelze absondern und an der Kante des Gefässes sammeln. Diese Spuren von Verunreinigung müssen mit blankem Messer abgekratzt werden, bevor der Kuchen in Stücke getheilt wird.

Barytlösung zur Kohlensäureabsorption wird zu jeder Analyse besonders bereitet, indem man 5 bis 6 g Bariumhydrat in etwa 30 cc Wasser in einem kleinen Glaskolben unter Kochen löst. Die kochende, von Bariumcarbonat getrübe Flüssigkeit wird unmittelbar in den Absorptionskolben D (Fig. 2) filtrirt, welcher selbst kochendes destillirtes Wasser enthält. Die Barytlösung geht jederzeit völlig klar durch das Filter.

Destillirtes Wasser. Zu allen Operationen bei diesem Verfahren ist destillirtes Wasser zu verwenden, welches mit 5 bis 6 Tropfen Salzsäure versetzt und in einer Spritzflasche im Kochen erhalten wird.

Wasserstoffentwickler. So wird ein schwacher, einige Centimeter langer Eisendraht, eingesteckt in ein etwas längeres Capillarrohr, von den Erfindern genannt.

Die Aufschliessung der Eisenprobe mittels Kaliumbisulfat erfolgt in einem winkelig gebogenen Rohre aus schwerschmelzigem Glas A (Fig. 1), welches im Lichten 15 mm weit sein muss. In dasselbe werden etwa 35 g reine, geschmolzene Kaliumbisulfatstücke gebracht, welche genügen, um etwa 0,5 g schmiedbares Eisen zu lösen. Sollen zwei Analysen unmittelbar nach einander ausgeführt werden unter Benutzung desselben Bisulfats, so sind davon 40 bis 45 g erforderlich. Man lässt das Bisulfat in diesem Rohre schmelzen und erstarren unter Durchleitung eines kohlenstofffreien Luftstroms, bevor die Eisenprobe eingelegt wird. Dieser Luftstrom wird am besten durch einen kleinen Gasometer hervorgebracht (Fig. 1), welcher mit wenig Natronlauge versetztes Wasser enthält und mit einem oder zwei Kugelrohren verbunden ist, welche Barytwasser enthalten. In die Verbindung zwischen diese und das Auflösungsrohr A wird ein kleines Kugelrohr eingeschaltet, welches Baumwolle zur Verhinderung von Verspritzung enthält. Der Luftstrom wird mittels Schraubeklemme so regulirt, dass die

Luft langsam in grossen Blasen die geschmolzene Masse in A durchstreicht; der Strom wird auch nicht unterbrochen während des Erstarrens des Bisulfats, so dass sich in der Schmelze selbst ein Kanal bildet. Die bei der Lösung des Eisens sich entwickelnden Gase folgen mit dem Luftstrome in das Rohr B, welches Chromsäureanhydrit

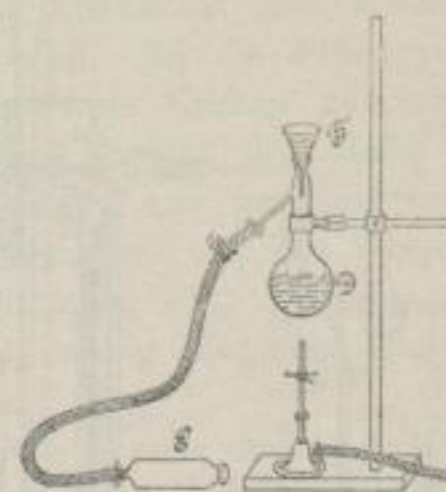


Fig. 2.

zwischen Glaswollepfropfen enthält. Die Chromsäure ist ein wenig anzufeuchten, weil sie in diesem Zustande schweflige Säure gierig absorbiert. Die Zerlegung der Chromsäure schreitet im Rohre stufenweise fort und kann leicht an der Farbenveränderung beobachtet werden. Gewöhnlich wird der grösste Theil derselben im Rohre während einer Analyse verbraucht und ist durch 15 bis 20 g neue Chromsäure zu ersetzen, was mittels Glasstab sehr leicht ausführbar, weil das Rohr gerade ist und nur an den Enden, auf welche die Gummischläuche aufgesetzt werden, sich um wenig verengt.

Die schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid werden von der Chromsäure nahezu vollständig absorbiert, nur die Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff gehen mit dem Luftstrom in das Rohr C, welches zwischen Asbestpfropfen Kupferoxyd enthält und über einer Reihe starker Brenner (Fig. 1) erhitzt wird. Das Rohr C aus schwerschmelzigem Glas ist an einem Ende ausgezogen und gebogen. Die Abmessungen des Rohres und die Menge des Kupferoxyds können beliebig bestimmt werden; es ist nur Bedingung, dass die Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff auf eine Länge von höchstens 1 Decimeter durch schwach glühendes Kupferoxyd streichen, damit die sehr geringe Menge von Kohlenwasserstoff, welche entwickelt wird, vollständig verbrennt.

Kleine Mengen von Schwefelsäureanhydrid treten ebenfalls mit dem Luftstrome nach C ein und bilden daselbst mit den nächsten Oxydschichten weisses Kupfersulfat. Aus