



Fig. 9.

oberen Rande des Kupfertiegels eine Einbuchtung anbringt, damit ein Erfassen des Tiegels mittelst einer Pincette ermöglicht wird. (Fig. 9.)

Der zu verwendende Platintiegel kann ganz dünnwandig sein, er soll einerseits den Kupfertiegel während der Operation schützen, andererseits durch sein rasches Erglühen dem Kupfertiegel die erforderliche Glühhitze mittheilen.

Man setzt den Platintiegel in ein Platindrahtdreieck und bedeckt ersteren mit einem großen Porzellanlochdeckel. Hat man Kupfercylinder in Anwendung, so muß der Deckel unbedingt auf dem oberen Rand des Cylinders aufrufen und zwar aus dem einfachen Grunde, damit das Deckelgewicht ein Heben des Cylinders infolge Aufblättern des Bodens verhindern soll, wodurch unter Umständen Erzpulver durch die entstandenen Fugen durchsickern könnte.

Das in einem gewöhnlichen Kippschen Apparat* mittelst Zink und arsenfreier verdünnter roher Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas geht erst durch einen großen Trockencylinder mit Chlorcalcium, sodann durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und gelangt von da durch ein Porzellan-zuleitungsrohr in den Kupfertiegel oder Cylinder. Will man mehrere Proben gleichzeitig reduciren, so muß der Stopfen der Schwefelsäurewaschflasche mehrfach durchbohrt werden; durch die Durchbohrungen führen dann die verschiedenen Gasabzweigröhren, von denen jede mit einem Schraubenquetschhahn verschließbar ist.

Nachdem man die Apparate miteinander verbunden hat, leitet man etwa 5 Minuten lang einen mäßigen Strom getrockneten Wasserstoffs durch, entzündet sodann die Flamme unter dem Tiegel, steigert allmählich die Hitze und giebt 20 Minuten lang starke Glühhitze (eine Berzeliuslampe mit doppeltem Luftzug genügt), lösche dann die Lampe aus und leite noch so lange Wasserstoffgas durch, bis der Platintiegel und infolgedessen auch der Kupfertiegel völlig erkaltet ist. (5 bis 10 Minuten.) Läßt man den Tiegel nicht völlig im Wasserstoffstrom erkalten, sondern nimmt ihn direct nach dem Auslöschen der Flamme heraus, so bemerkt man jedesmal ein Erglühen der ganzen Erzmasse, die Oxydation findet wieder statt, die Folge davon ist, daß Salpetersäure ungelöstes Eisenoxyd zurückläßt und sich dann dem gefällten Mangansuper-

oxyd einverleibt. Wird sodann der Manganniederschlag mit Oxalsäure reducirt, so ist infolge der Anwesenheit des Fe_2O_3 die sonst wasserhelle Lösung roth gefärbt; die Titration ist dann unmöglich. Andererseits setzt man sich der Gefahr aus, daß nicht alles Mangan in Lösung, somit nicht gefällt sein kann. Ein völliges Erkaltenlassen des reducirtten Erzes im Wasserstoffstrom ist also ein unbedingtes Erforderniß für das Gelingen der Probe.

Wenn der Platintiegel kalt geworden, nimmt man den Kupfercylinder heraus, schiebt ihn in einen 400 cc. fassenden Erlenmeyerkolben, übergießt unter dem Dunstabzug mit 60 cc. HNO_3 1,4 und erhitzt auf dem Drahtnetz. Die Lösung ist in einigen Minuten erfolgt. Wenn die Entwicklung brauner Dämpfe nachgelassen hat, beginnt man mit der Chloratfällung. Sollte die Lösung stöfen, so bedient man sich der Glasperlen (siehe Seite 159). Ist die Lösung vor der vorschrittmäßigen Zeit zu stark eingedampft, so setzt man noch 20 cc. HNO_3 1,4 zu, man unterlasse es jedoch nie, direct nach dem erneuten Säurezusatz eine Portion chlorsaures Kalium zuzusetzen. — Im übrigen verweise ich auf die Seite 157 gemachten Angaben.

Hat man die Reduction in einem Kupfertiegel vorgenommen, so läßt sich derselbe nicht ohne weiteres in den Kolbenhals, welcher 30 mm weit ist, einführen. In diesem Falle drückt man den Tiegel behutsam in der Weise zusammen, wie es Fig. 10 veranschaulicht, in dieser Form läßt sich der Tiegel bequem in den Kolben bringen.

Dadurch, daß ich die Reduction in einem dünnen Kupferblechtiegel vornehme und sodann Erz sammt Tiegel in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löse, ist es mir möglich, das reducirtte Erz ohne Substanzverlust in Lösung zu bringen und zugleich die zur Fällung erforderliche Säureconcentration zu haben. — Die Zeitdauer für eine Manganbestimmung (incl. Einwiegen) beträgt nie mehr als $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Etwa 30 verschiedene Erze (Brauneisensteine und Braunsteine) habe ich nach dieser Kupfertiegelchloratmethode zu untersuchen Gelegenheit gehabt, aber nie ist es mir vorgekommen, daß nach erfolgter Reduction des MnO_2 -Niederschlags in Oxalsäure sich ein dunkelgefärbter Rückstand gezeigt hätte. Ein Beweis, daß die Lösung des reducirtten Erzes in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht stets eine vollständige gewesen sein muß.

Die Genauigkeit dieser Methode ist gleich derjenigen der Hampeschen Chloratfällung für Roheisen. Immerhin wird die fernere Erfahrung



Fig. 10.

* Für die Entwicklung größerer Mengen Wasserstoffgases möchte ich den großen von mir modificirten Kippschen Apparat (Bezugsquelle: Alt, Eberhard & Jäger in Ilmenau, Thüringen) als recht zweckmäßig empfehlen.