

sung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der größte Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem sie sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf die Sauerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies nur dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsteinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird z. B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, ein Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind.

XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Das Wolfram, wenn es als Wolframsäure in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 272.), am besten auf folgende Weise quantitativ bestimmt: Man setzt zu der concentrirten Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch reagiren, einen Ueber-

schufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, worin das gebildete Schwefelwolfram sich auflöst. Diese Auflösung versetzt man alsdann mit verdünnter Salpetersäure, und läßt sie so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; hierdurch wird alles Wolfram als Schwefelwolfram mit gelber Farbe gefällt. Man filtrirt dies, und süßt es mit Wasser aus, das durch sehr wenig Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist; denn in reinem Wasser löst es sich etwas auf. Nach dem Aus-süßen trocknet man das Schwefelwolfram, und röstet es bei hinreichend starker Hitze; es verwandelt sich dann in Wolframsäure, deren Gewicht man bestimmt.

Wenn in einer Auflösung außer Wolframsäure keine andere feuerbeständige Basen vorhanden sind, so braucht die Auflösung bloß bis zur Trockniß abgedampft, und die trockne Masse geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure zu bestimmen.

Trennung der Wolframsäure von Metalloxyden. — Die Wolframsäure kann, wenn ihre Verbindungen in freien Säuren aufgelöst sind, was nur bei wenigen Säuren der Fall ist, da die meisten Säuren in den Auflösungen der wolframsauren Salze einen Niederschlag bilden, der in einem Uebermaafs der Säure nicht aufgelöst wird, nicht aus denselben durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwolfram gefällt werden. Die Trennung der Wolframsäure von den Metalloxyden muß daher auf eine andere Weise geschehen.

Ist die Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden in dem Zustande der Dichtigkeit, daß sie durch Säuren nicht mit Leichtigkeit zersetzt werden kann, wie dies z. B. bei der in der Natur unter dem Namen Wolfram vorkommenden Verbindung der Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul der Fall ist, so schmilzt man sie im geschlammten Zustande in einem Platintiegel mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlen-saurem Kali oder Natron. Die geschmolzene Masse wird

in Wasser aufgelöst, welches wolframsaures und überschüssig hinzugesetztes kohlsaures Alkali auflöst, und die Oxyde ungelöst zurückläßt, welche mit der Wolframsäure verbunden waren, wenn diese in einer Auflösung von kohlsaurem Alkali unlöslich sind. Nach dem Aussüßen löst man dieselbe in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und bestimmt die Mengen derselben nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Die Auflösung der Wolframsäure wird mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt; man zersetzt sie dann vermittelst einer Säure, um Schwefelwolfram zu fällen, auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure verbunden war, nicht unlöslich in einer Auflösung von kohlsaurem Alkali, so werden die meisten derselben als Schwefelmetalle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Man filtrirt diese erst ab, ehe man aus der Auflösung das Schwefelwolfram durch eine Säure fällt.

Statt des kohlsauren Alkali's kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen. Man mengt einen Theil der geschlämmten zu untersuchenden Verbindung mit vier bis fünf Theilen von gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali in einem Platintiegel, und erhitzt darauf das Gemenge langsam, bis dafs es bei der Rothglühhitze klar fließt. Das Erhitzen kann selbst in einem großen Platintiegel durch die Hitze der Spirituslampe bewerkstelligt werden. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali, zurückbleibt. Man setzt darauf zu dem Ganzen, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzufiltriren, Ammoniak im Ueberschufs, wodurch letztere sich

aflöst, während indessen die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschuss, wodurch die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind. Sie werden filtrirt, mit Wasser ausgesüßt, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelwolfram vermittelst einer verdünnten Säure gefällt.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, so behandelt man nach der Zersetzung die aufgelösten Oxyde und die unaufgelöste wolframsaure Verbindung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wie die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene und mit Wasser behandelte Verbindung. — Die meisten Verbindungen der Wolframsäure, selbst des Wolfram, lassen sich im fein geschlammten Zustande durch Digestion mit Säure, aber oft langsam, zersetzen, weshalb in vielen Fällen das Schmelzen mit kohlsaurem Alkali oder mit zweifach schwefelsaurem Kali vorzuziehen ist.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung vermittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten wolframsäurehaltigen Verbindung trennt, und letztere dann in Ammoniak löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Man kann auch eine leicht zersetzbare wolframsaure Verbindung gleich mit Ammoniak, oder besser, kochend mit einer Auflösung von kohlsaurem Kali oder Natron zersetzen, aber es ist nicht anzurathen, eine trockne wolframsaure Verbindung, selbst im fein gepulverten Zustande,

unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu behandeln, um die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufzulösen, und die Oxyde als Schwefelmetalle ungelöst zurückzulassen.

Man sieht leicht ein, dafs durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, also die Oxyde des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Urans, des Wismuths, des Bleies, des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, namentlich vom Zinnoxid, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht ganz gehoben worden sind.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf die Weise, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse durch Ammoniak behandelt, wodurch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolframsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron digerirt, und das Ganze bis zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlen-sauren Zustande gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindung

mit einem Ueberschuß von Ammoniak zu behandeln, wodurch alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die schnell filtrirt werden muß, damit sie nicht durch kohlen-saure Erde verunreinigt werde.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im feingepulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gewichte von kohlen-saurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlen-sauren Zustande ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlen-saures Alkali auflöst.

Die Verbindung der Wolframsäure mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, kann auch noch auf die Weise analysirt werden, daß man dieselbe im feingepulverten Zustande mit concentrirter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die zersetzte Masse bis nahe zur Trockniß abraucht, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die salpetersaure Kalkerde oder das Chlorcalcium auf, aus welcher Auflösung die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden kann, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus ausgesüßt wird. Die vom Alkohol nicht aufgelöste Wolframsäure löst man in Ammoniak auf, wobei oft eine kleine Menge kieselsäurehaltiger Wolframsäure ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung wird bis zur Trockniß abgedampft und die trockne Masse geglüht. Die geglühte Wolframsäure wird ihrem Gewichte nach bestimmt.

Trennung der Wolframsäure von den Alkalien. — Die Auflösung der Verbindung wird mit einem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, das aufgelöste Schwefelwolfram durch eine Säure gefällt, und dasselbe darauf auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben worden ist. In der abfiltrirten sauren

Flüssigkeit kann das feuerbeständige Alkali seiner Menge nach bestimmt werden.

XXXVI. Molybdän.

Bestimmung des Molybdäns und der Molybdänsäure. — Das Molybdän kann als Molybdänsäure aus Auflösungen durch kein Reagens ganz vollkommen gefällt werden; es läßt sich indessen am besten auf dieselbe Weise, wie das Wolfram, quantitativ bestimmen. Man behandelt die concentrirte Auflösung desselben mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, worin das gebildete Schwefelmolybdän sich auflöst. Zu dieser Auflösung setzt man, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, Chlornwasserstoffsäure oder Essigsäure, und läßt das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Es wird so das Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt.

Will man dies auf dieselbe Weise, wie das Schwefelwolfram, rösten, und es dadurch in Molybdänsäure verwandeln, so muß man sehr vorsichtig dabei zu Werke gehen, denn die Molybdänsäure wird beim Zutritt der Luft in der Glühhitze zum Theil sublimirt. Es ist daher besser, das erhaltene Schwefelmolybdän in einer kleinen gewogenen Retorte zu glühen, wobei es sich, unter Verflüchtigung von Schwefel, in die niedrigste Schwefelungsstufe, in graues Schwefelmolybdän, verwandelt, aus welchem man den Gehalt der Molybdänsäure berechnet.

Weniger zweckmäfsig ist es, das erhaltene Schwefelmolybdän auf einem gewogenen Filtrum zu trocknen, was im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen müßte, weil es beim Trocknen an der Luft sich oxydiren würde, und eine getrocknete gewogene Quantität davon mit Königswasser zu digeriren. Das Molybdän verwandelt sich in Molybdänsäure, die im Königswasser auf-