

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-

gelöst bleibt, und der Schwefel wird zum Theil ausgeschieden, zum Theil in Schwefelsäure umgeändert. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filtrum, trocknet ihn darauf und wägt ihn. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure; die Menge des Schwefels berechnet man dann aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Wenn man nun auf diese Weise die Menge des Schwefels in einer gewogenen Menge von Schwefelmolybdän erfahren hat, findet man leicht durch den Verlust die Menge des Molybdäns. Man könnte auch noch die Menge der aufgelösten Molybdänsäure bestimmen, wenn man die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak sättigte, wodurch molybdänsaure Baryterde würde gefällt werden. Es wird aber dadurch, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. VII. S. 280.), die Molybdänsäure nicht vollständig niedergeschlagen, und dann hat man überdies noch in der erhaltenen molybdänsauren Baryterde die Menge der Baryterde zu bestimmen; was deshalb nöthig ist, weil man nicht mit Sicherheit wissen kann, welche Verbindung der Molybdänsäure mit der Baryterde man erhalten hat.

Aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelmolybdäns kann man nicht die Menge des Molybdäns berechnen, wie sich von selbst versteht; denn fällt man das Schwefelmolybdän aus einer Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure, so wird es durch Schwefel, der sich neben demselben ausscheidet, verunreinigt.

Trennung der Molybdänsäure von Metalloxyden. — Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschufs einer Säure, wozu man indessen nur in we-

nigen Fällen Salpetersäure nehmen muß, aufgelöst; die Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns, und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure.

Man muß diese Methode gleichfalls anwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Ist die Verbindung der Molybdänsäure mit einem Metalloxyde durch Säuren schwer zu zersetzen, so kann man sie mit kohlen saurem Kali oder Natron, oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali, auf ähnliche Weise wie die wolframsauren Verbindungen, schmelzen, um sie zu zersetzen. Im ersteren Falle bleiben bei der Behandlung mit Wasser die Oxyde ungelöst, wenn sie in einer Auflösung von kohlen saurem Alkali unlöslich sind, während molybdänsaures und überschüssiges kohlen saures Alkali aufgelöst wird. Bei der Behandlung der mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser wird in den meisten Fällen dieselbe ganz aufgelöst.

Die Trennung der Molybdänsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben worden sind.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden und Alkali en. — Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten

Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen und wieder bis zur Trocknis abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden, und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, daß man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlen-sauren Zustande ausgeschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

XXXVII. Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als grünes Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds muß man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Verschleuderung etwas verloren gehen kann, wenn die Menge des Oxyds bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch's Glühen wird das Oxyd in Säuren auflöslich. — Es ist nothwendig, nach der Fällung des Chromoxyds mittelst Ammoniak vor dem Filtriren das Ganze etwas zu erwärmen, denn erst nach dem Erwärmen schlägt sich das Chromoxyd ganz vollständig nieder. Versäumt man diese Vorsicht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch deutliche Spuren von Chromoxyd, und ist selbst durch dieselben noch schwach gefärbt.