LVIII.

Ueber molybdänsaures Bleioxyd.

Von

John Brown.*(Philosoph. Magaz. Oct. 1847, p. 253.)*

(Im Auszuge mitgetheilt.)

Klaproth war der Erste, welcher das molybdänsaure Bleioxyd analysirte; er behandelte das fein gepulverte Mineral mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und bestimmte das Bleioxyd als Chlorblei. Die vom Blei befreite Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure behandelt, wobei sie sich schön blau färbte, und darauf zur Trockne verdampft. Es blieb Molybdänsäure als citrongelbes Pulver zurück. Klaproth fand nach dieser Methode das molybdänsaure Bleioxyd in 100 Theilen bestehend aus:

Bleioxyd	59,59
Molybdänsäure	34,25.

Da Klaproth die wahre Zusammensetzung des Chlorbleies aber nicht kannte, so ist die Menge des Bleioxydes nicht die richtige.

Eine Prüfung dieses Minerals nahm ferner Charles Hatchett vor, der das so viel als möglich von Unreinigkeiten befreite Mineral einige Zeit mit Schwefelsäure unter Erhitzen digerirte, nach dem Erkalten die helle, überstehende Flüssigkeit vom schwefelsauren Bleioxyd abgoss und dasselbe Verfahren einige Male wiederholte. Die sauren, filtrirten Lösungen sättigte er mit Ammoniak und zersetzte das molybdänsaure und schwefelsaure Ammoniak durch Glühen. Er fand in hundert Theilen des Minerals:

Bleioxyd	58,00
Molybdänsäure	38,00
Eisenoxyd	2,08
Kieselerde	0,28.

Göbel, der im Allgemeinen dieselbe Methode wie Klaproth befolgte, fand:

58,0	Bleioxyd,
40,5	Molybdänsäure
<hr/>	
98,5.	

William Parry in Glasgow untersuchte im vorigen Jahre dasselbe Mineral. Er erhitze das fein gepulverte Mineral längere

Zeit hindurch mit Salpetersäure und filtrirte die Flüssigkeit; unzersetzt Mineral, mit einer gewissen Menge von Molybdänsäure gemengt, blieb auf dem Filter zurück. Das letztere wurde mit Ammoniak ausgewaschen, um die Molybdänsäure zu entfernen, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das erstere Filtrat von der Molybdänsäure und der unlöslichen Substanz wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium im Ueberschusse versetzt. Auf diese Weise wurde das Blei als Schwefelblei gefällt, während das Molybdän als Persulfuret in der Flüssigkeit mit dunkelrother Farbe aufgelöst blieb. Das abfiltrirte Schwefelblei wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, als oxalsaures Bleioxyd gefällt, geglüht und als Bleioxyd bestimmt. Die Auflösung des Schwefelmolybdäns wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und aus dem gefällten Schwefelmolybdän die entsprechende Menge Molybdänsäure berechnet und zu der schon oben gefundenen addirt. Er fand das Mineral zusammengesetzt aus:

Molybdänsäure	39,30
Bleioxyd	60,35
	<hr/> 99,65.

Im Laufe der vorigen Untersuchung hatte man beobachtet, dass das Ammoniumsulfhydrat sich vorzugsweise zum Auflösungsmittel dieses Minerals eigne. Ich wählte daher folgende Methode zur Analyse des molybdänsauren Bleioxydes.

23,0 Grm. wurden fein pulverisirt und in der Wärme mit Ammoniumsulfhydrat digerirt. Die Auflösung nahm sogleich eine dunkelrothe Farbe, in Folge des aufgelösten Molybdänpersulfuretes, an, während das Blei als Schwefelblei in Form eines schwarzen Pulvers niedergefallen war. Die klare, überstehende Flüssigkeit wurde abgossen und zu dem Rückstande eine frische Portion Ammoniumsulfhydrat gesetzt. Nach längerem Stehen wurde letzterer auf einem Filter gesammelt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen. Das Schwefelmolybdän läuft hindurch, während das Schwefelblei auf dem Filter zurückbleibt. Letzteres wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche das Schwefelblei zersetzte, das Blei aufnahm und die unzersetzte Substanz mit Schwefel gemengt zurückliess. Durch Glühen wurde der Schwefel vertrieben; die zurückbleibende unlösliche Substanz betrug 0,24 Grm. Das concentrirte Waschwasser wurde mit oxalsaurem Ammoniak unter Zusatz von Ammo-

niak gefällt, das oxalsaure Bleioxyd auf einem Filter gesammelt und gewogen. Die Menge des Bleioxydes entsprach 13,71 Grm. oder 60,35 p. C.

Die Lösung des Molybdänpersulfuretes in Ammoniumsulfhydrat wurde mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und der entstandene braune Niederschlag von Persulfuret getrocknet, geglüht und gewogen. Seine Menge betrug 9,91 Grm., entsprechend 39,13 p. C. Molybdänsäure. Dieser Analyse zufolge sind also die Bestandtheile des molybdänsauren Bleioxydes:

Molybdänsäure	39,19
Bleioxyd	60,23
	<hr/> 99,42.

Phosphorsaures und arsensaures Bleioxyd werden auf dieselbe Weise zersetzt, und es ist einleuchtend, dass dieser Process auch auf die antimon-sauren, vanadinsäuren und selensauren Verbindungen angewendet werden kann.

Note von Dr. Thomson.

Reagens auf arseniksaure Verbindungen u. s. w. Ich mache auf eine einfache und schnelle Methode zur Prüfung von Mineralien aufmerksam, welche Arsenik in verschiedener Gestalt, phosphorsaure, molybdänsäure, vanadinsäure u. a. Verbindungen enthalten. Zu diesem Behufe werden einige Grane des zu untersuchenden Minerals in einem Achatmörser fein gepulvert, in ein Probirglas gebracht und mit Ammoniumsulfhydrat einige Minuten lang gekocht. Das Mineral wird zum Theil zersetzt, das Schwefelblei gefällt, während das Schwefelarsenik u. s. w. in dem Ueberschusse des Reagens aufgelöst bleibt. Das Glas wird dann hingestellt, um absetzen zu lassen, und die überstehende Flüssigkeit abgossen und filtrirt. Das überschüssige Ammoniumsulfhydrat wird durch Abdampfen entfernt, wobei das gelbe Schwefelarsenik niederschlägt. Eine molybdänsäure Verbindung lässt sich leicht durch die schöne orange-gelbe Farbe entdecken, welche das erwähnte Reagens annimmt, wenn dasselbe mit dem Mineral erwärmt wird.

Vanadinsäure Verbindungen geben eine dunkle Farbe, welche aber nicht den rothen Schein hat, als die durch eine molybdänsäure erzeugte. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Vanadin mit grüner Farbe gelöst, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure blau wird. Das in Ammoniumsulfhy-

drat aufgelöste Arsenik ändert die Farbe dieses Reagens nicht, während die Flüssigkeit beim Abdampfen einen Niederschlag von Operment giebt. Molybdän und Vanadin andererseits färben das Ammoniumsulfhydrat röthlich und geben beim Abdampfen braune Niederschläge. Die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, oder vielmehr von der Farbe des Reagens, während die vom Vanadinniederschlage herrührende Flüssigkeit grün ist.

Ich habe dieses Verfahren zum Zersetzen einer grossen Anzahl von Mineralien, Behufs der quantitativen Analyse, angewendet; es ist nur nöthig, dass die Mineralien sorgfältig gepulvert und geschlemmt seien. Besonders ist dieser Process bei der Analyse des molybdänsauren Bleioxydes von grossem Vortheile, da die Anwendung der Salpetersäure zum Auflösen dieses Minerals wegen ihrer Neigung, molybdänsaures Molybdänoxid zu bilden, verwerflich ist, und die der Chlorwasserstoffsäure, um Chlorblei zu erzeugen, eine sehr grosse Wassermenge erfordert. Ich fand ferner diesen Process sehr praktisch, wenn es galt, kleine Mengen von Kry stallen zu untersuchen, wobei Schnelligkeit ein in Betracht zu ziehender Gegenstand ist, wenn grosse Mineraliensammlungen auf diese Weise untersucht werden sollen. Ich empfehle also diese Methode allen Denjenigen, in deren Besitz sich derartige Mineralien befinden, die sie untersuchen möchten; sie kann dazu dienen, die Löthrohrversuche zu unterstützen.

Das Ammoniumsulfhydrat giebt auch ein einfaches Unterscheidungsmittel zwischen metallischem Arsenik und Antimon ab, welche durch das Marsh'sche Verfahren auf Porcellan abgesetzt wurden. Arsenik löst sich in diesem Reagens und lässt beim Abdampfen einen gelben Fleck, Antimon löst sich und lässt hingegen einen orangegelben. Zu diesem Versuche eignet sich vorzüglich die innere Seite eines Porcellantiegeldeckels.