

3) Ammoniakhaltiges Einfach-Schwefelammonium kann Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ fällen. Ist Salmiak im grossen Ueberschusse vorhanden, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans nach Zeitdauer verzögert. Wendet man ein Einfach-Schwefelammonium an, welches viel Ammoniak enthält (Versuch III, c) und enthält die Manganlösung einen grossen Ueberschuss an Salmiak, so wird dieselbe durch Schwefelammonium nicht mehr quantitativ gefällt. (Versuch III. c, 5 u. 6.)

4) Mehrfach-Schwefelammonium fällt das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ heraus. Ist ein grosser Ueberschuss an Salmiak zugegen, so wird die quantitative Abscheidung nach Zeitdauer verzögert. (Versuch II.)

5) Enthält die Manganlösung neben Salmiak noch freies Ammoniak, so kann die Fällung durch Mehrfach-Schwefelammonium vollständig verhindert werden. (Versuch VI.)

6) Durch ammoniakhaltiges Mehrfach-Schwefelammonium wird das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak, nicht quantitativ gefällt.

Will man daher das Mangan, behufs quantitativer Bestimmung oder Trennung, durch Schwefelammonium fällen, so gelingt dies am vollständigsten und raschesten, wenn man sich des ammoniakfreien Einfach-Schwefelammoniums bedient und jeden Ueberschuss an Salmiak und Ammoniak vermeidet.

Ich hoffe das Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium etc. noch gegen andere Metalllösungen zu versuchen und behalte mir hierüber nähere Mittheilungen vor.

Aachen, September 1869.

Verwerthung molybdänsäurehaltiger Flüssigkeiten von Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. F. Muck.

Der ziemlich hohe Preis der Molybdänsäure macht deren Wiedergewinnung bei einem Verbrauch von etlichen Pfunden pro Jahr schon recht wünschenswerth.

Der Wiedergewinnung der Molybdänsäure als solcher stehen mancherlei Inconvenienzen entgegen, als da sind: grosse Flüssigkeitsmengen, grosse Mengen von Säure, Ammoniaksalzen und anderweite Bestandtheile verschiedenster Art. Umständlich oder unrentabel, wie ich alle Wiedergewinnungsmethoden fand, die mir mündlich verschiedenerseits mitgetheilt worden sind, aber wohl ernstlich nie recht in Anwendung gekommen sein mögen, sah ich von der Molybdänsäure als solcher ab, und wandte mich der Regenerirung des üblichen Reagens selbst zu, welches auf 1 Th. Molybdänsäure 4 Th. Ammoniak und 15 Th. Salpetersäure enthält.

Trotz der bekannten (aber nur bei der Analyse bedeutend zu nennenden) Löslichkeit des gelben Niederschlags von phosphormolybdänsaurem Ammoniak in allen möglichen Salzlösungen, versuchte ich doch von demselben auszugehen, weil die Verbindung sich leicht hinreichend rein darstellen lässt, und — wie ich bei oftmals wiederholten Versuchen fand — der Verlust an Molybdänsäure selten mehr als pp. 10 pCt. beträgt. Dieser Verlust ist gering zu nennen gegenüber der so zu sagen kostenlosen Regeneration des Reagens, wie ich sie seit geraumer Zeit in folgender Weise vornehme.

Die sauren Filtrate (vom gelben Niederschlag) werden mit den ammoniakalischen (von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia) gemischt. Der Gesamtgehalt an Molybdänsäure ist bekannt, soferne man mit gemessenen Mengen der Fällungsflüssigkeit gearbeitet hat. Zu der Lösung setzt man eine ausreichende Menge phosphorsaures Natron (etwa 1 Phosphorsäure auf 30 Molybdänsäure) und lässt 24 Stunden in mässiger Wärme stehen. Den gut abgesetzten Niederschlag wäscht man einige Male mit Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit milchig getrübt zu bleiben anfängt, was nach Entfernung der meisten fremden Salze und der freien Säure einzutreten pflegt.

Der Niederschlag wird im Wasserbad getrocknet und gewogen. Man nimmt darin ein Minimum von 90 pCt. Molybdänsäure an, und wägt nun die vierfache Menge Ammon und die fünfzehnfache an Salpetersäure (von der Molybdänsäure) ab, oder mit andern Worten, auf 100 Theile gelben Niederschlag 360 Th. Ammoniak und 1350 Th. Salpetersäure, sowie ferner 2—3 Th. reine Magnesia. Der gelbe Niederschlag wird in der geringst möglichen Menge (vom abgewogenen) Ammoniak, die Magnesia in der erforderlichen Salpetersäure gelöst. Die beiden letztgenannten Lösungen giesst man zusammen, filtrirt nach hinreichendem Stehen die phosphorsaure Ammoniakmagnesia ab, wäscht diese unter Anwendung einer Bunsen'schen Pumpe mit dem Rest des Ammoniaks aus, und giesst das ammoniakalische Filtrat in die Hauptmenge der Salpetersäure. Nach

langer Zeit scheidet sich hierbei eine geringe Menge des gelben Niederschlages aus, von welchem abfiltrirt, die Lösung zum Wiedergebrauch fertig ist, und bei obiger Annahme von nur 90 pCt. Molybdänsäure im gelben Niederschlag, eher etwas mehr als 5 pCt. Molybdänsäure enthält.

Bonn, im Juli 1869.

Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure.

Von

Dr. Schönn in Stettin.

Fügt man zu dem in einem kleinen Porcellannäpfchen befindlichen Pulver von Molybdänsäure oder von Ammonium —, Natrium —, Blei —, Baryummolybdänat etwas concentrirte Schwefelsäure, so dass das Pulver etwas mehr als befeuchtet ist, erwärmt über der Spirituslampe eine kurze Zeit, bis die Schwefelsäure eben zu verdampfen beginnt, und lässt erkalten, so erhält man eine prächtig blau gefärbte Masse. Vergleicht man die Farbe mit Pinkertsblau, Kobaltblau und Ultramarin, so wird man sie dem letzern Blau am ähnlichsten finden. Erhitzt man fortgesetzt, bis die Schwefelsäure verdampft ist, so oxydirt sich die Masse an der Luft wieder und die Färbung geht dann natürlich wieder verloren. Man kann dann wieder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen.

Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Von Molybdänsäure braucht man nur einige feine Körnchen anzuwenden, muss das Schälchen dann aber nach kurzem Erhitzen von der Flamme entfernen, vollständig erkalten lassen und sehen, ob Färbung eingetreten; ist dies nicht geschehen, erhitzt man wieder. Natürlich kann man in diesem Falle nur einige kleine blaue Pünktchen erwarten. — Ein Milligramm Ammonium —, Natrium —, Baryummolybdänat gibt sehr deutliche Reaction.

Bei etwas grösseren Mengen, z. B. 10 Milligramm Ammoniummolybdänat kann man auch bei gewöhnlicher Temperatur Blaufärbung erhalten. Man setzt wie oben concentrirte Schwefelsäure und darauf einen