Mehrflammiger Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung.

Von

Julius Schober.

Nebenstehend abgebildeter Gasbrenner ($\frac{1}{6}$ nat. Gr.) unterscheidet sich von anderen Constructionen wesentlich dadurch, dass eine einfache Bewegung bei sämtlichen Flammen den Zutritt des Gases und der

Fig. 8.

Luft gleichzeitig in dem Maasse verstärkt oder reducirt, dass bei jeder Stellung eine ruhig brennende, farblose Flamme erzielt wird. Die Regulirung geschieht einfach durch eine seitliche Bewegung der Schlauchtülle, die nach der einen Seite hin die Zuströmung für Luft und Gas öffnet, nach der anderen Seite hin dieselbe verschliesst und zwar bezeichnet ein Anschlag einerseits vollständige Schliessung, andererseits vollständige Oeffnung des Zuflusses. Die Regulirung ist so justirt, dass weder bei voller Flamme ein Absetzen von Russ, noch bei kleinster Flamme ein Zurückschlagen nach innen stattfinden kann. Die Brenner werden für 3 oder 4 Flammen eingerichtet. *)

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium.

Von

H. Fresenius.

In dieser Zeitschrift 19, 80 berichtete ich über die kürzlich von A. Ditte in den Comptes rendus 85, 402 hinsichtlich der Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium veröffentlichten Angaben, die mit allen bisherigen Erfahrungen über diesen Gegenstand im Widerspruche stehen.

*) Der hier beschriebene Brenner ist von der Fabrik chemischer Apparate von Julius Schober, Berlin S. O. Adalbertstrasse 44 zu beziehen.

Nach Ditte soll nämlich der durch Schwefelammonium in einer verdünnten Cadmiumlösung erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sein, ebenso soll der aus einer Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag — sowohl der aus kalter wie der aus kochender Lösung gefällte — von Schwefelammonium gelöst werden.

Mit der Temperatur soll sich die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium erhöhen und zwar soll sie bei 60° etwa doppelt so gross sein, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Die bei 60° bereitete Lösung soll bei der Abkühlung in einem geschlossenen Gefäss einen Theil des Sulfides — bei sehr langsamer Abkühlung in kleinen, durchscheinenden Krystallen — wieder abscheiden. Die gesättigte Lösung des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium soll ungefähr 2 g Schwefelcadmium im Liter enthalten.

Wäre das Schwefelcadmium in Schwefelammonium in der That so löslich wie Ditte angibt, dann würden manche der üblichen Trennungsmethoden bei qualitativen, namentlich aber bei quantitativen Analysen als ungenau und unzuverlässig verworfen werden müssen.

Nimmt man beispielsweise an, es sei bei einer qualitativen Analyse neben anderen Metallen der Gruppen V und VI nur sehr wenig Cadmium vorhanden, so könnte, wenn zur Trennung des Schwefelwasserstoffniederschlages Schwefelammonium verwandt würde, möglicher Weise alles Schwefelcadmium mit der Gruppe VI ins Filtrat übergehen, so dass dann eine Prüfung auf Cadmium in gewöhnlicher Weise bei Gruppe V vergeblich wäre. Wie grosse Fehler die Verwendung des Schwefelammoniums zu quantitativen Trennungen von Schwefelcadmium und Schwefelmetallen der Gruppe VI herbeiführen würde, liegt auf der Hand.

Unter so bewandten Umständen erschien es auffallend, dass die von Ditte dem Schwefelcadmium zugeschriebene, ziemlich bedeutende Löslichkeit in Schwefelammonium bisher völlig übersehen worden sein sollte. Da ich bei einigen vorläufigen Versuchen eine irgend bemerkenswerthe Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium nicht beobachten konnte, so hielt ich es für geboten, den Gegenstand einer neuen, sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke stellte ich Versuche an über das Verhalten von Schwefelcadmium gegen wässrige Lösungen von Einfach-Schwefelammonium, Ammoniumsulfhydrat und Zweifach-Schwefelammonium.

Das Einfach-Schwefelammonium wurde aus gewöhnlicher Ammon-

flüssigkeit von 0,96 spec. Gew. in der üblichen Weise dargestellt, indem 1 Vol. der Ammonflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann 1 Vol. Ammonflüssigkeit zugefügt wurde. Die so erhaltene Lösung ist bekanntlich das gebräuchliche Reagens und pflegt schlechthin »Schwefelammonium« genannt zu werden.

Das Ammoniumsulfhydrat wurde durch Sättigung gewöhnlicher Ammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. mit Schwefelwasserstoff unter Luftabschluss dargestellt. Die Farbe desselben hatte nur einen schwachen Stich ins Gelbliche.

Das Zweifach-Schwefelammonium wurde durch Auflösung der berechneten Menge chemisch reinen, destillirten Schwefels in dem wie eben beschrieben dargestellten Einfach-Schwefelammonium erhalten. Der feingepulverte Schwefel wurde mit dem Einfach-Schwefelammonium in ganz gelinder Wärme (30—40°) digerirt, bis eine klare, schön rothgelbe Lösung erhalten wurde.

Die Versuche über die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in den genannten drei Flüssigkeiten wurden in zweierlei Weise ausgeführt.

1. Eine gemessene Menge einer reinen Cadmiumlösung von bekanntem Gehalte neutralisirte man zunächst mit Ammon, fügte dann nahezu so viel des betreffenden Reagens hinzu, als nach der von Ditte gemachten Angabe über die Löslichkeit des Schwefelcadmiums (2 g im Liter) zur völligen Lösung des dem angewandten Cadmium entsprechenden Schwefelcadmiums ausgereicht haben würde, digerirte längere Zeit bei 60°, filtrirte von dem stets bleibenden erheblichen Rückstande von Schwefelcadmium ab und bestimmte im Filtrate die in Lösung gegangene Menge Schwefelcadmium.

2. Frisch gefälltes und ausgewaschenes Schwefelcadmium digerirte man mit einer beträchtlichen Quantität des betreffenden Reagens längere Zeit bei 60°, filtrirte von dem ungelösten Schwefelcadmium ab und bestimmte die Menge des in Lösung gegangenen Schwefelcadmiums im Filtrate.

Zu allen Versuchen kamen nur frisch bereitete Lösungen von Einfach-Schwefelammonium, Ammoniumsulfhydrat und Zweifach-Schwefelammonium in Anwendung.

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, eine mit einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd, die zweite mit Chlorcadmiumlösung.

I. Versuche mit der Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd.

Hierzu diene eine 14,2375 g Cadmiumoxyd im Liter enthaltende Lösung, bereitet durch Auflösen von reinem Cadmiumoxyd in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen mit Wasser.

Versuch 1. 20 cc der Cadmiumlösung wurden mit gewöhnlichem Ammon neutralisirt (es waren dazu etwa 0,5 cc der Ammonflüssigkeit nöthig) dann fügte man 150 cc Einfach-Schwefelammonium zu und digerirte $2\frac{1}{2}$ Stunden lang in einer Kochflasche im Wasserbade bei 60°.

Die angewandte Cadmiumlösung enthielt 0,28475 g Cadmiumoxyd, entsprechend 0,3203 g Schwefelcadmium, zu dessen Lösung nach Ditte's Angabe 160 cc Schwefelammonium erforderlich gewesen wären. Es hätte also, wenn Ditte's Angaben richtig wären, nur ein sehr kleiner Rest von Schwefelcadmium ungelöst bleiben dürfen. Es blieb aber selbst nach $2\frac{1}{2}$ stündiger Digestion die Hauptmasse des auf Zusatz der Schwefelammoniumlösung ausgefallenen Niederschlages von Schwefelcadmium ungelöst. Nunmehr wurde unter Benutzung eines Heisswassertrichters filtrirt (ausgewaschen wurde nicht) und das Filtrat zur Abkühlung bei Seite gestellt. Eine Ausscheidung von Schwefelcadmium fand auch bei längerem Stehen nicht statt. Das Filtrat wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und längere Zeit stehen gelassen, bis der aus Schwefelcadmium und Schwefel bestehende Niederschlag sich abgesetzt hatte. Dann wurde auf ein gewogenes Asbestfilter abfiltrirt, zunächst bei 110° im Luftstrom getrocknet, dann im Kohlensäurestrom gelinde geglüht, bis der Schwefel vertrieben war, nun im Schwefelwasserstoffstrom gelinde geglüht, schliesslich die dabei ausgeschiedene kleine Menge Schwefel durch vorsichtiges Erhitzen im Luftstrom entfernt und das Asbestfilter mit Inhalt gewogen; dann wurde das Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom und im Luftstrom nochmals wiederholt, bis das Gewicht constant war.*)

Es wurden erhalten 0,0106 g Schwefelcadmium.

Da von den 150 cc Einfach-Schwefelammoniumlösung nur etwa 0,8 cc zur Ausfällung des vorhandenen Cadmiums erforderlich waren, so wurde diese kleine Grösse bei der Berechnung vernachlässigt.

Es berechnet sich dann aus diesem Versuche die Löslichkeit des

*) Vergl. die von O. Follenius für die Bestimmung von Cadmium als Schwefelcadmium gegebenen Vorschriften; diese Zeitschr. 13, 411 ff.

Schwefelcadmiums in der Einfach-Schwefelammoniumlösung für die Temperatur von 60° zu $0,0706\text{ g}$ im Liter.

Versuch 2. 20 cc der Cadmiumlösung wurden mit 6 cc reiner verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf 200 cc verdünnt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Papierfilter gesammelt, ausgewaschen, dann so vollständig wie möglich in einen Kolben gebracht und mit 150 cc der Lösung von Ammoniumsulfhydrat übergossen. Nun wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 60° im Wasserbade digerirt und unter Benutzung eines Heisswassertrichters filtrirt. Im Filtrate wurde das gelöste Schwefelcadmium bestimmt wie in Versuch 1.

Es wurden erhalten $0,0096\text{ g}$ Schwefelcadmium, woraus sich eine Löslichkeit von $0,064\text{ g}$ im Liter der Ammoniumsulfhydratlösung bei 60° berechnet.

Versuch 3 wurde unter Verwendung von Zweifach-Schwefelammonium nach Analogie von Versuch 2 ausgeführt. Der aus dem Filtrat erhaltene Niederschlag von Schwefelcadmium und Schwefel wurde, da er wegen der grossen Menge Schwefel sehr bedeutend war, auf ein Papierfilter von bekanntem Aschengehalt filtrirt und dann, nach dem Einäschern des zuvor mit salpetersaurem Ammon getränkten und getrockneten Filters, im Rose'schen Tiegel erst im Kohlensäurestrom bis zur Verjagung des Schwefels, dann im Schwefelwasserstoffstrom und dann kurze Zeit in der Luft erhitzt, schliesslich wurde das Erhitzen in Schwefelwasserstoff und in Luft nochmals wiederholt bis constantes Gewicht erhalten wurde.

Der aus 20 cc der Cadmiumlösung erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit 150 cc der Zweifach-Schwefelammoniumlösung $2\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 60° digerirt.

Aus dem Filtrat erhielt man $0,0108\text{ g}$ Schwefelcadmium, entsprechend einer Löslichkeit von $0,072\text{ g}$ im Liter der Zweifach-Schwefelammoniumlösung bei 60° .

Versuch 4. Ausführung wie in Versuch 1, nur geschah die weitere Behandlung des aus dem Filtrate erhaltenen Niederschlages von Schwefelcadmium und Schwefel wie in Versuch 3 beschrieben.

Angewandt 20 cc der Cadmiumlösung, 150 cc der Lösung von Zweifach-Schwefelammonium.

Erhalten $0,0114\text{ g}$ Schwefelcadmium, entsprechend einer Löslichkeit von $0,076\text{ g}$ Schwefelcadmium in 1 l der Zweifach-Schwefelammoniumlösung bei 60° .

II. Versuche mit Chlorcadmiumlösung.

Zu diesen Versuchen wurden zwei Lösungen benutzt, welche beide durch Auflösen reinen Cadmiumoxydes in möglichst wenig reiner verdünnter Salzsäure und Verdünnen mit Wasser hergestellt worden waren; die eine (a) enthielt im Liter 12,2972 g Cadmium, die zweite (b) enthielt im Liter 11,6112 g Cadmium.

Versuch 5. Ausführung wie in Versuch 1 beschrieben. Angewandt 20 cc der Chlorcadmiumlösung a, entsprechend 0,3162 g Schwefelcadmium, und 158 cc Ammoniumsulfhydratlösung. Dauer der Digestion 2 Stunden.

Aus dem Filtrat erhalten 0,0110 g Schwefelcadmium, entsprechend einer Löslichkeit von 0,0696 g Schwefelcadmium in 1 l der Ammoniumsulfhydratlösung bei 60°.

Versuch 6. Ausführung wie in Versuch 1 und 5. Angewandt 50 cc der Chlorcadmiumlösung b, entsprechend 0,7464 g Schwefelcadmium, 1 cc Ammon und 373 cc Ammoniumsulfhydratlösung. Digestionsdauer 2 Stunden.

Von dem Filtrate wurden 324 cc zur Bestimmung des in Lösung gegangenen Schwefelcadmiums verwandt und daraus in beschriebener Weise erhalten 0,0196 g Schwefelcadmium. Das gesammte Filtrat hätte 424 cc betragen und demgemäss 0,0256 g Schwefelcadmium gelöst enthalten müssen. Hieraus berechnet sich, dass 1 l der Ammoniumsulfhydratlösung bei 60° 0,0686 g Schwefelcadmium löst.

Versuch 7. Ausführung wie Versuch 4. Angewandt 50 cc der Chlorcadmiumlösung a, entsprechend 0,7905 g Schwefelcadmium, 1 cc Ammon und 395 cc Zweifach-Schwefelammoniumlösung. Digestionsdauer 1 Stunde.

Von dem Filtrate wurden 400 cc zur Bestimmung des in Lösung gegangenen Schwefelcadmiums verwandt und daraus erhalten 0,0258 g Schwefelcadmium. Das gesammte Filtrat würde 446 cc betragen haben und hätte demgemäss 0,0288 g Schwefelcadmium liefern müssen. Es berechnet sich daraus, dass 1 l der Zweifach-Schwefelammoniumlösung bei 60° 0,0728 g Schwefelcadmium löst.

Versuch 8. Ausführung wie Versuch 4. Angewandt 20 cc der Chlorcadmiumlösung a, entsprechend 0,3162 g Schwefelcadmium, 0,8 cc Ammon und 158 cc Zweifach-Schwefelammoniumlösung. Digestionsdauer 2 Stunden. Aus dem gesammten Filtrate wurden erhalten 0,0140 g

Schwefelcadmium, entsprechend einer Löslichkeit von 0,0886 g im Liter der Zweifach-Schwefelammoniumlösung bei 60°.

Ich stelle nun die Resultate aller Versuche hier nochmals übersichtlich zusammen.

1 l der Einfach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60°

nach Versuch 1: 0,0706 g Cd S.

1 l der Ammoniumsulfhydratlösung löst bei 60°

nach Versuch 2: 0,0640 g Cd S

« « 5: 0,0696 « «

« « 6: 0,0686 « «

Mittel

0,0677 g Cd S.

1 l der Zweifach-Schwefelammoniumlösung löst bei 60°

nach Versuch 3: 0,0720 g Cd S

« « 4: 0,0760 « «

« « 7: 0,0728 « «

« « 8: 0,0886 « «

Mittel

0,0773 g Cd S.

Demnach ist das Schwefelcadmium durchaus nicht so leicht löslich in Schwefelammonium, wie Ditte angibt, wenigstens nicht in den Schwefelammoniumlösungen, welche man als Reagens anzuwenden pflegt. Ob sich Ditte's Angaben auf Schwefelammoniumlösungen von anderer und eventuell von welcher Concentration beziehen, lässt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen.

Das Schwefelcadmium ist allerdings in Schwefelammonium etwas löslich und seine Löslichkeit ist vielleicht auch etwas grösser, als man bisher anzunehmen pflegte. Immerhin ist sie so gering, dass sie für die Genauigkeit der gebräuchlichen Trennungsmethoden nicht störend ins Gewicht fällt, zumal da die zur Verwendung gelangenden Schwefelammoniummengen nie sehr bedeutend sind.