

bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 10 CC. Blausäure verbraucht:

Silberlösung	Kupferlösung
12 CC.	12,8 CC.
12 „	13 „
12,2 „	13,4 „
11,9 „	12,9 „
Mittel: 12,05 „	13,02 „

Bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, giebt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode.

### Drittes Capitel.

## C h l o r.

### a) Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Silberlösung = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Silberlösung ist gleich
95) Chlor . . . . .	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546
116) Chlorkalium .	ClK	74,57	0,7457 „	0,007457
117) Chlornatrium	ClNa	58,46	0,5846 „	0,005846
118) Chlorammonium . . . . .	ClNH <sub>4</sub>	53,46	0,5346 „	0,005346
Jede Chlorverbindung . . . . .	Gewöhnliche Formel	Gewöhl. At.-Gew.	$\frac{1}{100}$ Atom.	$\frac{1}{10000}$ Atom.

Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chloratrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlorometalle beabsichtigen.

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehentnormale mit  $\frac{1}{10}$  Atom = 10,797 Grm. Silber im Litre.

Zu verschiedenen Operationen muss sie neutral sein, und es ist deshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral mache. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig statt gefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockne verdampfen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Litreflasche, die man bis an die Marke anfüllt und durch Umrütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche  $\frac{1}{10}$  Atom = 5,846 Grm. trockenes Kochsalz im Litre enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird im folgenden Capitel unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich in gleichem Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 CC. in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. In der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der

anderen 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesetzt; es zeigte sich in keiner eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genügen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art.

Man löst die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Niederschläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits suspendirten unterscheiden kann, weil der erste jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sande oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nun wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben hat. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung nach der folgenden Art den Vorzug.

Man fälle das angesäuerte, in warmem destillirten Wasser gelöste Chlormetall mit gewöhnlicher Silberlösung ohne Titre, bringe durch Umschütteln und Erwärmen schnell zum Absetzen, und ziehe mit einem Quetschhahnheber die klare Flüssigkeit einigemal ab. Jetzt spüle man den ganzen Niederschlag in einen sehr leichten Porzellantiegel, lasse wieder absetzen und ziehe noch einigemal mit dem Heber ab, wenn die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Der Niederschlag wird mit etwas Salzsäure versetzt und ein Stückchen reines destillirtes Zink hineingelegt, der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt in warmen Sand gestellt.

Nachdem das Chlorsilber vollkommen reducirt ist, was man sehr leicht daran sieht, dass beim Umrühren keine weisse Körnchen sich mehr zeigen, fülle ich mit heissem Wasser voll, lasse absetzen und ziehe ab. Nun wird noch einmal Salzsäure zugegeben, um etwaige Reste von Zink zu lösen, die sich bald durch Wasserstoffentwicklung verrathen. Zuletzt wird mehrmal mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und der Niederschlag mit einem zusammengefalteten Stück Filtrirpapier in Berührung gebracht. Es saugt dies noch den Rest von Flüssigkeit ein, die in demselben verdunstet. Nachdem alles scharf getrocknet ist, entfernt man das Filtrirpapier, was ohne Verlust geschehen kann, und wägt das metallische Silber durch Tareiren des Tiegels und Herausnehmen. Diese Operation nimmt nicht viel mehr Zeit hinweg, als eine vollständige Fällung.

Um die Schwierigkeit der Beendigung dieser Operation zu heben, hat Levol\*) vorgeschlagen, der Chlorverbindung etwas phosphorsaures Natron zuzusetzen, wo alsdann nach Beendigung der Fällung des Chlormetalles die hervortretende gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds das Anzeigen der Vollendung der Operation sein sollte. Ich fand bei einer Prüfung diese Methode ganz unbrauchbar, indem sie ganz falsche Zahlen gab. Der Grund davon liegt in der sehr schwach gelben Farbe des phosphorsauren Silberoxyds, welche erst in mitten des copiösen Chlorsilberniederschlags dann sichtbar wird, wenn schon ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist.

Aus einer Bürette wurde  $\frac{N}{10}$  Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und unter Zusatz von phosphorsauerm Natron die Fällung vorgenommen. Es wurden folgende Mengen verbraucht:

Kochsalzlösung	Silberlösung
5 CC.	6,3 CC.
10 „	12,4 — 13 „
15 „	17,8 — 18 „

während beide Zahlenreihen hätten ganz gleich sein müssen. Es war also in jedem Falle die vollständige Fällung ansehnlich überschritten.

Um die Vorzüge der Idee nicht aufzugeben, substituirt ich an die Stelle des phosphorsauren Natrons einfach-chromsaures Kali mit einem über alle Erwartung gehenden Erfolg. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arseniksaure Natron in Anwendung gezogen. Es

\*) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Avril 1853, p. 220.

ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arseniksaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages viel in die Augen fallender ist. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagere neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung.	$\frac{N}{10}$ Silberlösung.
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also constant von der Silberlösung  $\frac{1}{10}$  CC. mehr verbraucht

worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so standen beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsauren Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetallcs übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlen-saures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlen-saures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besondere auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu

prüfenden Flüssigkeiten, sowie die Silberlösung, möglichst neutral oder schwach alkalisch sein müssen. Die Silberlösung wird nun ein für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlsauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden, wozu man sich des Lackmuspapiers als Hilfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallsstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd alsdann in dem kohlsauren sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis habe ich niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lichte sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch  $\frac{N}{10}$  Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel CC. getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung eintröpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten CC. Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,2 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34,4 CC. Silberlösung, und dagegen 0,1 CC. Kochsalzlösung. Dies macht 34,3 CC. Silberlösung = 0,2005178 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1) 26,8 CC. Silberlösung.

2) 26,8 „ „

Dies giebt jedesmal  $26,8 \times 0,007457 = 0,19985$  Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak erforderten 37,35 CC. Silberlösung,

0,2 Grm. Salmiak von 37,35 — 74,6 CC. = 37,25 CC. Silberlösung,

Der erste Versuch giebt 0,19967 Grm; der zweite 0,199138 Grm. Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Capitels besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge gemacht.

5 Grm. rohes Glaubersalz erforderten 3,1 CC. Silberlösung. Diese repräsentirten eigentlich 0,01099 Grm. Chlor. Da aber dies Chlor nur an Natrium gebunden sein kann, so berechnen wir es nach Nro. 117 der Rubriken auf Chlornatrium, und zwar giebt es 0,01812 Grm. Chlornatrium = 0,3624 Procent.

1 Grm. *Kali carbon. depuratum* mit Salpetersäure nahe gesättigt, erforderte in zwei ganz gleichen Versuchen jedesmal 6,2 CC. Silberlösung. Auf Chlorkalium berechnet, geben sie

0,0462334 Grm. = 4,62334 Procent.

Reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlen saurem Natron nicht zersetzt.

In gleicher Art lässt sich der Chlorgehalt im Salpeter, in der Salpetersäure und im chloresäuren Kali bestimmen. Gerade für solche kleine Chlorgehalte in grösseren Mengen fremder Salze ist die Methode ausgezeichnet, indem man hier die Absatzmethode gar nicht gebrauchen kann. Da nämlich im Ganzen zu wenig Chlorsilber entsteht, als dass es sich ballte, so kann man auch durch Schütteln die Flüssigkeit nicht klar machen, und das Absetzenlassen bis zur Abklärung dauert ganze Tage lang.

1 Grm. käufliches chloresäures Kali erforderte 2,1 CC. Silberlösung; 2 Grm. 4,2 CC. derselben Lösung = 0,01276 Grm. = 1,276 Proc. Kochsalz oder die entsprechende Menge Chlorkalium.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem chromsauren Kali im Ueberschuss versetzt. Es waren also äquivalente Mengen von chromsaurem Baryt und Chlorkalium entstanden. Der Ueberschuss an chromsaurem Kali gab die Anzeigen. Vorsichtig mit Silberlösung gefällt, erforderten sie 40,8 CC. Silberlösung, und diese mit 0,012205 multiplicirt, geben 0,497964 Grm. krystallisirtes Chlorbarium statt 0,500 Grm.

Bei einer Wiederholung mit frischem 0,500 Grm. Salz wurden 41,4 CC. Silberlösung und 0,6 CC. Kochsalzlösung verwendet, also ebenfalls 40,8 CC. Silberlösung.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst, mit kohlen saurem Natron gefällt, bis rothes Lackmuspapier ge-

bläuet wurde, dann filtrirt, und das Filtrat unter Zusatz von chromsaurem Kali gefällt. Es wurden 40,6 CC. Silberlösung verbraucht, berechnen wir diese auf Chlor (mit No. 95 der Tabellen), so erhalten wir 0,1439676 Grm. Chlor, oder in 100 28,793 Grm. Die Berechnung verlangt 29 Proc. Chlor.

### Concentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren constanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wird deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specif. Gewicht wurde von Karsten zu 1,2046, von Anthon zu 1,205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 CC. zu 3,184 Grm. Kochsalz an.

Die concentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung dauerte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 CC. aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen.

Sie wogen 6,021 Grm. Dies giebt das specif. Gewicht zu  $\frac{6,021}{5} = 1,2042$ , als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 CC. wurden mit destillirtem Wasser zu 500 CC. verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehentsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1) 25 CC. erforderten 13,6 CC. Silberlösung;

2) 100 CC. erforderten 54,5 CC. Silberlösung.

No. 1) giebt für die 500 CC. 20mal 13,6 = 272 CC. Silberlösung und 2) giebt 5mal 54,5 = 272,5 CC.

Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272,25 CC. Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1,59157 Grm. Kochsalz in 5 CC.; also in 10 CC. 3,18314 Grm., welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehentflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 CC. der concentrirten Salzlösung zersetzen 272,25 CC. Silberlösung; die Frage ist, wieviel zersetzen 1000 CC.?

$$272,25 : 5 = 1000 : x; x = \frac{5000}{272,25} = 18,36 \text{ CC.}$$

Man pipettirt demnach 18,36 CC. Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Litreflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht.

#### b) Durch Quecksilberoxydlösung.

Eine sehr interessante Chlorbestimmung ist von Liebig\*) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn angewendet und empfohlen worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt. Diese Fällung findet mit Sublimat nicht statt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass, wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer alkalischen Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.

bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau einem At. Chlor oder Chlormetall entspricht.

Kennt man den Kochsalzgehalt, so würde man auch umgekehrt den Quecksilberoxydgehalt in einer Flüssigkeit, die kein Chlor enthält, durch die zur Auflösung des Niederschlages nöthige Menge der Kochsalzlösung finden können, wenn man durch Harnstoff zuerst einen Niederschlag erzeugt hat und diesen durch Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung zum Verschwinden bringt.

Der Harnstoff ist bei dieser Probe der Indicator, wie das chromsaure Kali, die Stärkelösung bei anderen maassanalytischen Operationen. Die Verbindung, welche der Harnstoff unter obigen Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, ist salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Lösungen gemischt werden, oder aus dem Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Wenn man beide Flüssigkeiten sehr verdünnt und warm mischt, und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen lässt, so fällt er ziemlich schnell zu einem weissen Pulver zusammen. Dieser Körper enthält auf 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überlässt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt er sich in sechsseitige undurchsichtige Blättchen, welche nur 3 At. Quecksilberoxyd enthalten, meistens aber von den anderen Verbindungen Beimengungen enthalten; und endlich entsteht unter Verhältnissen, die bei unserer Analyse nicht vorkommen, eine Verbindung mit 2 At. Quecksilberoxyd, von welcher wir hier ganz absehen.

Es dürfte also vorzugsweise die erste der drei erwähnten Verbindungen bei unseren Versuchen entstehen.

Das salpetersaure Harnstoff-Quecksilberoxyd hat eine Eigenschaft, welche der Sicherheit der Analysen wesentlichen Eintrag thut; es ist dies seine Leichtlöslichkeit in freier Salpetersäure. Da aber das salpetersaure Quecksilberoxyd niemals ohne etwas freie Säure existiren kann, so kommt die Wirkung derselben mit dem rechtzeitigen Erscheinen des Niederschlages in Collision. Es würde demnach die Methode wesentlich verbessert werden, wenn man ihr eine andere Indicatorsubstanz statt des Harnstoffs unterlegte, deren Niederschlag mit dem Quecksilberoxyd gegen freie Säure unempfindlich wäre. Eine zweite Substanz geht schon aus dem erwähnten Aufsätze von Liebig selbst hervor, nämlich das phosphorsaure Natron. Auch mit diesem entsteht nicht eher ein bleibender Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, als bis

alles Chlormetall zersetzt ist. Es theilt jedoch dieser Niederschlag die gemeinschaftliche Eigenschaft der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen der Löslichkeit in freier Salpetersäure und er entspricht deshalb unserer Anforderung nicht.

Auf eine Mittheilung von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen habe ich das rothe Ferridecyanid oder Kaliumeisencyanid zu demselben Zwecke mit dem besten Erfolge angewendet. Dieses Salz verhält sich zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wie der Harnstoff. Wird nämlich zu Chlormetalllösungen, welche mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag geben, salpetersaure Quecksilberoxydlösung zugefügt, so entsteht so lange kein Niederschlag, bis alles Chlor durch Quecksilber gebunden ist, und salpetersaures Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist in kalter verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich, und deshalb die Grenze der Erscheinung gar nicht an den mehr oder minder sauren Zustand der Quecksilberlösung gebunden. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumeisencyanid zu, löst dieselben auf und lässt die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette einfließen, bis der Niederschlag nicht mehr durch Umrütteln verschwindet. Der Niederschlag hat eine grünelbliche Farbe, und da er in der von dem Kaliumeisencyanid gelb gefärbten Flüssigkeit schwimmt, so erhält die Flüssigkeit die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Ansehen mit den bekannten opalartig schillernden Uranoxydgläsern. Wenn schon bei Anwendung von Harnstoff die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung von fremden Metallen, namentlich Wismuth, Blei, nothwendig ist, so ist dies noch mehr bei Anwendung des Kaliumeisencyanids der Fall. Die kleinste Spur solcher fremden Metalle giebt sich durch eine schwache Trübung zu erkennen, welche bei vermehrtem Zusatz der Quecksilberlösung nicht entsprechend wächst, indem man von einer so höchst geringen Trübung wohl die Existenz, aber nicht leicht ihre etwas stärkere und schwächere Intensität wahrnehmen kann. Auch entsteht die Trübung nicht bei den ersten kleinen Zusätzen der Quecksilberoxydlösung, sondern erst bei Anwendung grösserer Mengen. Da diese Niederschläge mit fremden Metallen sich nicht in derselben Art, wie jener des Quecksilbers, mit Chlormetallen in lösliche Verbindungen umsetzen, so erkennt man eine solche Verunreinigung der Quecksilberlösung daran, dass eine stark getrübe Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalzlösung nicht vollständig aufgehellt wird, sondern dass eine sehr schwache Opalisirung constant vorhanden bleibt. Es kommt deshalb auf die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung an.

Um sich eine solche reine Quecksilberlösung zu verschaffen, verfährt man am besten in der Art, dass man aus möglichst reinem Quecksilber und reiner Salpetersäure sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet und diese Krystalle, nachdem man die Mutterlauge möglichst sorgfältig davon getrennt, noch einigemal umkrystallisirt. Zur Lösung muss jedesmal etwas Salpetersäure zugesetzt werden, da die

neutralen Salze durch reines Wasser ein basisches Salz absetzen. Die fremden Metalle befinden sich wegen ihrer kleinen Menge immer in der Mutterlauge, weshalb es stets auf möglichst vollständige Entfernung derselben besonders ankommt. Von den so gereinigten Krystallen bringt man eine beliebige Menge in eine Porzellanschale mit Stiel und Ausguss, fügt Wasser und etwas Salpetersäure hinzu bis sich alles gelöst hat, und erhitzt dann bis zum Kochen. Nun giebt man starke reine Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu, wodurch gelbrothe Dämpfe sich heftig entwickeln. Man lässt die Salpetersäure langsam hinzufliessen, bis keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit dampft man in Sandbade zur Syrupconsistenz ab, um die überschüssige freie Säure zu entfernen, da diese Lösung auch zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, wobei die Gegenwart freier Säure hinderlich ist, wenn sie auch für vorliegenden Zweck nicht schadet. Man löst die dicke syrupartige Flüssigkeit in destillirtem Wasser auf, wobei sich ein basisches Salz ausscheidet. Dies löst man zum Theil in Salpetersäure auf, aber nicht ganz, und filtrirt in eine reine Flasche. Diese Flüssigkeit muss nun noch richtig gestellt werden. Als Urmaass dazu bedient man sich einer Zehentkochsalzlösung. Von chemisch reinem, in einem Platintiegel abgeknistertem Kochsalze oder durchsichtigem trockenem Steinsalze wiegt man  $\frac{1}{10}$  At. oder 5,846 Grm.

genau ab, bringt diese Menge ohne Verlust in eine Litreflasche und löst das Ganze bei 14°R. zu 1 Litre auf. Um nun die Quecksilberlösung darnach zu stellen, misst man mit einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung ab, fügt einige Körnchen Kaliumeisencyanid hinzu und lässt die Quecksilberlösung aus einer graduirten Pipette tropfenweise unter Umschütteln hineinfließen, bis der bleibende Niederschlag erzeugt ist. Die verbrauchten CC. Quecksilberlösung werden abgelesen und notirt. Es muss nun diese Menge so verdünnt werden, dass sie genau 10 CC. beträgt. Zu diesem Zwecke bringt man die Quecksilberlösung in eine Mischflasche, wobei man eine Kleinigkeit zurückhält, berechnet das Volum, welche sie nach dem Versuche einnehmen muss, und füllt bis dahin mit destillirtem Wasser auf, mischt durch Umrütteln durcheinander, und macht dann in gleicher Art einen Controlversuch. Gesetzt, die 10 CC. Kochsalzlösung hätten 4,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht und man hatte in der Mischflasche 600 CC. Quecksilberlösung abgelesen, so verhält sich:

$$4,5 : 10 = 600 : 1333\frac{1}{3}.$$

Man hatte also bis zu 1333 $\frac{1}{3}$  CC. anzufüllen. Man misst nun zur Controle wieder 10 CC. Kochsalzlösung ab, und lässt nach Zusatz des Kaliumeisencyanids die vorläufig gestellte Flüssigkeit einfließen, bis der bleibende Niederschlag entsteht.

0,1 Grm. reines Chlorkalium in destillirtem Wasser gelöst und mit Kaliumeisencyanid versetzt, zeigte bei 13,2 CC. Quecksilberlösung die

ersten Spuren von Trübung, bei 13,4 CC. war die Trübung so stark als bei der Titrestellung.

Multiplircirt man diese Zahlen mit dem 10000sten Theil des Atoms des Chlorkaliums, also mit 0,007457, so erhält man:

für 13,2 CC. 0,09843 Grm. Chlorkalium,

für 13,4 CC. 0,09992 „ „

statt der genommenen 0,1 Grm.

0,3 Grm. Chlorkalium = 40,1 CC. Quecksilberlösung = 0,299 Grm. Chlorkalium;

0,2 Grm. Salmiak von 40,1 bis 77,2, also 37,1 CC. Quecksilberlösung, multiplicirt mit 0,005346 giebt 0,19834 Grm. Salmiak;

0,3 Grm. krystallisirtes Chlorbarium mit 2 At. Wasser erhielt 24,6 CC. Quecksilberlösung. Diese multiplicirt mit 0,012205, als dem 10000sten Theil des Atoms, geben 0,300243 Grm. krystallisirtes Chlorbarium.

Bei allen diesen Versuchen war die Quecksilberlösung sehr stark sauer, so dass sie mit den beiden anderen Indicatoren, phosphorsaurem Natron und Harnstoff, gar keine Fällung gab. Es ergibt sich nun hieraus, dass die salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung des Chlors in Flüssigkeiten, welche keine andere schwere Metalle enthalten, mit Zuverlässigkeit angewendet werden kann. Bei alledem kann die Methode nicht entfernt mit jener durch Silberlösung unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator verglichen werden. Es sind bei letzterem die Erscheinungen viel deutlicher, die Zersetzungen absolut schärfer, und die Silberlösung kann im richtigen Verhältnisse aus ihren Bestandtheilen ohne vorherige Titrestellung mit der grössten Zuverlässigkeit dargestellt werden.

Ich wünschte nun noch den Werth der angewendeten drei Indicatoren vergleichungsweise bei demselben zu bestimmenden Chlorgehalte zu prüfen. Es wurde in drei neben einander stehende Gläser aus einer Bürette in jedes 10 CC. Zehentkochsalzlösung laufen gelassen und mit derselben möglichst neutralen Quecksilberlösung, welche mit Kaliumeisencyanid auf die Kochsalzlösung gestellt war, unter Anwendung der drei Indicatoren die Trübung hervorgebracht. Sie verbrauchten:

1) mit phosphorsaurem Natron 10,5 CC.,

2) mit Harnstoff . . . 14,8 „

3) mit Kaliumeisencyanid . . 10 „

derselben Quecksilberlösung. Der Unterschied dieser Zahlen hängt von der Wirkung der freien Salpetersäure auf den zu erzeugenden Niederschlag ab, und man sieht hieraus, dass der Harnstoff der am wenigsten brauchbare Indicator ist, dass ihm das phosphorsaure Natron folgt, und dass der beste das Kaliumeisencyanid ist, wie sich auch schon aus den sehr guten Resultaten der oben mitgetheilten Analysen schliessen liess.

Würde man bei Anwendung von Harnstoff die mit der Quecksilberlösung hinzukommende freie Säure immer neutralisiren, so müssten die

Resultate ebenfalls genauer ausfallen. Auch Liebig hatte dies schon bemerkt, und zur Bindung der freien Säure eine concentrirte Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Die Verbesserung der Chlorbestimmung durch Silber macht es überflüssig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bis jetzt hatte das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silber-salzen den Vorzug, dass das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wurde. Bei Anwendung der Silberlösung war sonst der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr wahrnehmbar war. Durch Hinzuziehen des chromsauren Kali ist auch die Silberlösung in die erste Kategorie getreten, indem die Entstehung des chromsauren Silberoxyds, also eine sichtbare Reaction, das Ende des Versuches bezeichnet.

Bei der Chlorbestimmung im Harn gab mir eine möglichst neutrale Quecksilberlösung, welche auf Kaliumeisencyanid gestellt war, gute Resultate.

5,85 CC. Harn erforderten:

- 1) 16,3 CC. Silberlösung,
- 2) 16,4 CC. Quecksilberlösung,
- 3) 16,35 CC. „

Aus dem Versuche 1) kann ich schliessen, dass die Versuche 2) und 3) richtig sind, aber nicht umgekehrt. Der Zusatz von Kaliumeisencyanid zum Harn gab keine richtige Resultate. Es entstehen viel zu frühe Trübungen, welche jede Beurtheilungen über den Verlauf der Operation unmöglich machen. In einem Harn, welcher bei 16,3 CC. Quecksilberlösung eine bleibende Trübung zeigte, erschien unter Zusatz von Kaliumeisencyanid schon eine solche bei 5 bis 6 CC. Quecksilberlösung; dieselbe nahm bei fernerm Zusatz langsam zu, allein an der bedeutsamen Stelle von 16,3 CC. konnte keine deutliche Veränderung mehr wahrgenommen werden. Wenn also die salpetersaure Quecksilberoxydlösung bei reinen Chloriden durch den Zusatz von Kaliumeisencyanid wesentlich gewonnen hat, so dehnt sich dieser Vortheil nicht auf die Harnanalyse aus, und es wird bei dieser wohl die Anwendung der Silberlösung den Vorrang behalten.

Ueberhaupt bezweifle ich, ob die Quecksilberlösung häufige Anwendung wird finden können, wegen der ungemainen Empfindlichkeit, welche das Kaliumeisencyanid gegen die kleinsten Spuren gelöster Metalle hat, indem man selten eine zur Analyse sich darbietende Substanz so frei von diesen Körpern finden wird, dass sie nicht schon von selbst eine Trübung veranlasste. Auch hier wird die Silberlösung den Vorzug behaupten.

Die Bestimmung des Chlors in Mineralwassern ist so leicht und einfach, dass man sie ganz bequem an der Quelle selbst vornehmen kann, wenn man mit den Flüssigkeiten, einer Pipette und einer Bürette versehen ist. Da die Gehalte der Mineralwasser meistens auf 10000 Theile angegeben werden, damit die Hauptbestandtheile wenigstens als ganze

Zahlen erscheinen, so kann man die Analyse sogleich so einrichten, dass die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile in 10000 Theilen Mineralwasser angeben. Dies findet statt, wenn man von dem Mineralwasser 58,46 CC. aus einer Pipette auslaufen lässt und zur Analyse verwendet. Bei eigentlich salinischen Wassern würde man zu viel Silber bei einer solchen Menge Wasser gebrauchen, und man misst 5,85 CC. ab, wo alsdann die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile Kochsalz im Litre oder in 1000 Raumtheilen angeben. Dies ist aus Folgendem vollkommen einleuchtend. Die Zahl 58,46 ist das Atomgewicht des Kochsalzes, und zehnmal so viel, als in 1 Litre Zehntkochsalzlösung enthalten ist. Es würden also 10 Litre oder 10000 CC. Silberlösung dazu gehören, um diese Menge Kochsalz zu zersetzen; folglich stellt jeder CC. Silberlösung den zehntausendsten Theil obiger Kochsalzmenge vor, oder 1 Thl. Kochsalz in 10000 Volumen Wasser. Hat man 5,85 CC. Wasser abgemessen, so würde es, wenn es nur Kochsalz wäre, 1000 CC. Silberlösung erfordern; es ist also jeder CC. Silberlösung gleich 1 Theil Kochsalz in 1000 Volumen Wasser. Zur praktischen Anwendung wurden 58,46 CC. Heilbrunnen, eine Mineralquelle im Brohlthale, abgemessen, mit chromsaurem Kali versetzt und bis zur röthlichen Färbung Silberlösung zugesetzt.

Es wurden 1) von 44,5 bis 61,6 oder 17,1 CC. Silberlösung verbraucht.

2) Von 61,6 bis 78,7 ebenfalls 17,1 CC. Silberlösung. Der Versuch heisst, in Worten ausgedrückt: 10000 CC. Heilbrunnen enthalten 17,1 Grm. Kochsalz; oder 1 Litre enthält 1,71 Grm. Kochsalz.

Es wurden nun viermal hintereinander 10 CC. desselben Wassers herausgezogen und dem Versuche unterworfen. Als Mittel der sehr nahe übereinstimmenden Zahlen wurde 2,92 CC. Silberlösung gefunden. Diese, nach Nro. 117 der Tabelle auf Kochsalz berechnet, geben: 0,01707 Grm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, also 17,07 Grm. in 10000 CC., sehr nahe wie oben. Eine ältere Analyse desselben Mineralwassers von Professor Bischof in Bonn giebt 16,666 Theile in 10000 an.

Ganz besonders nützlich ist die Chlorbestimmung bei natürlichen Trinkwassern und Brunnen. Da das chromsaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist, so würde bei einem sehr kleinen Gehalte von Chlormetall eine zu grosse Menge Wasser tingirt werden müssen.  $\frac{1}{2}$  Litre destillirtes Wasser mit chromsaurem Kali versetzt, zeigte erst bei einem Zusatze von 16 bis 18 Tropfen Silberlösung einen sichtbaren rothen Niederschlag. In diesem Falle dampft man das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Wasser auf ein kleineres Volum ein und macht alsdann den Versuch.

1 Litre hiesiges Brunnenwasser zur Trockne eingedampft und wieder gelöst, erforderte 17,15 CC. Silberlösung. Das giebt 0,10025 Grm. Kochsalz im Litre.

Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds  
in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besondern Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersauren Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als Anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewaschenen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und in einen leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0,015 Grm. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666,6 CC. oder Grm. Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 CC. ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 CC. hinterliessen 0,027 Grm. chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure Silberoxyd in 3704 Theilen siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus das Resultat hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen concentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.