

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **II**, 9.

ÜBER DEN NACHWEIS VON CHLORID NEBEN BROMID

VON

CARL FAURHOLT



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1919

Wie bekannt sind Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; das Silberchlorid ist sowohl in Ammoniak als auch in Ammoniumsescuicarbonatlösung löslich; das Silberbromid ist in Ammoniak löslich, aber in einer Ammoniumsescuicarbonatlösung praktisch unlöslich; das letztere ist auch der Fall mit Silberjodid in Ammoniak, in einer Ammoniumsescuicarbonatlösung ist Silberjodid ebenfalls unlöslich.

Auf diese verschiedenen Grade der Löslichkeit fusst eine Methode, nach welcher man Chlorid, Bromid und Jodid nebeneinander nachweisen kann. Diese Methode gibt als erster HAGER an¹; in einer etwas modificierten Gestalt wird sie in mehreren unserer hiesigen Unterrichtslaboratorien angewandt. Die Silberhaloide werden mit einem Überschuss von Silbernitrat ausgeschieden; durch wiederholtes Schütteln des Bodensatzes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsescuicarbonat wird das Silberchlorid gelöst; mittels Ammoniak (ca. 4 n) wird auf dieselbe Weise das Silberbromid gelöst, während das Silberjodid ungelöst bleibt. Nach Ansäuerung der ammoniakalischen Lösungen mit Salpetersäure werden die Silberhaloide wieder ausgeschieden. Da die Silberhaloide mitein-

¹ Pharm. Centralhalle 12 (1871) pag. 42; Zeitschrift f. anal. Chemie 10 (1871) pag. 341.

ander aber feste Lösungen bilden¹ und es deshalb nicht so leicht ist, sie vollständig voneinander zu trennen, ist es notwendig, das Silberhaloid, welches an der Stelle des Silberbromides ausgeschieden wird, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln; im Filtrat wird alsdann das Bromidion mittels Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen. In analoger Weise wird das Jodidion in dem in Ammoniumsescuicarbonat und Ammoniak ungelösten Reste nachgewiesen.

Das Silberchlorid jedoch ist in Ammoniumsescuicarbonat ziemlich schwerlöslich, und der Nachweis von Chlorid deshalb nicht ganz befriedigend. Da ohnedies eine Lösung von Ammoniumsescuicarbonat — je nach der Beschaffenheit des eingekauften Salzes — eine recht variierende Zusammensetzung besitzen kann, entstand in unserem Laboratorium der Wunsch ein anderes Lösungsmittel ausfindig zu machen, durch welches erstens eine effectivere Scheidung des Silberchlorids vom Bromid durchzuführen war, und welches zweitens leicht zu reproducieren war.

Warum löst sich denn Silberchlorid überhaupt in Ammoniumsescuicarbonatlösung, war die erste Frage, die einer Beantwortung harpte. Ammoniumsescuicarbonatlösung enthält sowohl saures Ammoniumcarbonat wie Ammoniumcarbaminat; in wässriger Lösung sind diese Salze in einem gewissen Grade in Ammoniak und in den freien Säuren hydrolysiert. Aller Wahrscheinlichkeit nach muss es diese geringe Menge von freiem Ammoniak sein, welche die Lösung bewirkt, und in diesem Falle müsste man ebenso gut Ammoniakwasser von derselben Concentration wie die des freien Ammoniaks in der Ammoniumsescuicarbonatlösung anwenden können. Der Vorteil hierbei liegt an

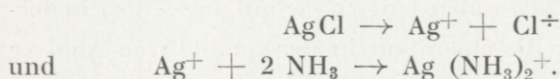
¹ Zeitschrift f. anorg. Chemie **24** (1900) pag. 1.

der Hand: man ist im Stande, immer ein Reagens von constanter Beschaffenheit herzustellen — eine effectivere Scheidung als vermittels der Ammoniumsescuicarbonatlösung wird jedoch nicht erreicht; eine solche liesse sich aber erzielen, wenn man das Ammoniak mit Silbernitrat versetzte.

Wenn Silbernitrat in einer Menge zugesetzt wird, die von derselben Grössenordnung ist wie die der Löslichkeit des Silberchlorids, so wird hierdurch die Löslichkeit des Silberchlorids nur in geringem Grade beeinträchtigt, während die Löslichkeit des Silberbromids sehr verringert wird; man wird dadurch auch in den Stand gesetzt, bedeutend grössere Ammoniakconcentrationen anwenden zu können, und bekommt in dieser Weise einen Ersatz des Ammoniak-Puffergemisches, das eine Ammoniumsescuicarbonatlösung enthält. Die nachstehenden Versuche knüpfen an diesen Gedanken an.

BODLÄNDER und FITTIG¹ haben die Löslichkeit des Silberchlorids und Silberbromids in Ammoniak und ausserdem die Löslichkeit des Silberchlorids in Ammoniak mit ein wenig Silbernitrat versetzt untersucht, und auf diese und andere Versuche fussend, haben die genannten Forscher die Theorie der Lösung der Silberhaloide in nicht allzusehr concentrirtem Ammoniak ermittelt.

Bei der Lösung des Silberchlorids in Ammoniak verlaufen die Prozesse, wie folgt:



Diesen Processen entsprechend ergeben sich die Massenwirkungsgleichungen:

¹ Zeitschrift f. physik. Chemie **39** (1902) pag. 597.

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = k'_1. \quad (1)$$

und

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = k. \quad (2)$$

Ist die Silberchloridlösung gesättigt, geht die Gleichung (1) in die folgende über:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = k_1. \quad (3)$$

Durch Combination der Gleichungen (2) und (3) erhält man

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = k \cdot k_1 = K_1.$$

Für das Silberbromid hat eine ganz analoge Gleichung Gültigkeit. Durch Einführen der Constantenwerte in diese Gleichungen liess die Löslichkeit des Silberchlorids und Silberbromids sich annähernd berechnen, und die Resultate zeigten auch, wie nach den Grössen der beiden Löslichkeitsprodukte zu erwarten war, dass wenig Silbernitrat nur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit des Chlorides ausübte, einen bedeutenden dagegen auf die des Bromides. Diese Berechnungen als Ausgang benutzend, wurden etliche Lösungsmittel ausgewählt, deren Lösungswirkungen untersucht wurden.

1. Bei einigen vorläufigen Versuchen zeigte sich indes, dass das Silberchlorid und namentlich das Silberbromid nach kräftigem 3 Minuten langem Schütteln — also in derselben Weise wie die Operation in der qualitativen Analyse ausgeführt wird — mit den verdünnteren Lösungsmitteln zum Teil durch das Filter gerissen wurde. Dieses wird durch Zusatz von ein wenig Elektrolyt verhindert. Kaliumnitrat wurde als solches gewählt, und sämtliche

Lösungsmittel sind folglich mit etwas ($0,25 \text{ Mol/l}$) Kaliumnitrat versetzt.

Das Kaliumnitrat ist durch Umkristallisation gereinigt, bis es chlorfrei war. Das Ammoniak war von den Pyridinbasen befreit.

Das Silberchlorid wurde unmittelbar vor dem Gebrauche hergestellt; es geschah dies durch Fällen von Salzsäure mit Silbernitrat, Auswaschen des Bodensatzes und schliesslich Entfernen des meisten Wassers mittels der Saugpumpe. Die Pasta, die ca. 25% Wasser enthielt, verteilte sich leicht in den Lösungsmitteln.

Auch das Silberbromid wurde unmittelbar vor dem Gebrauche hergestellt; es geschah durch Fällen einer ammoniakalischen Kaliumbromidlösung mit Unterschuss von Silbernitrat. Der Bodensatz wurde nach einem Auswaschen mit schwachem Ammoniak 3 Stunden rotiert, wonach er wieder ausgewaschen wurde. Zuletzt wurde das meiste Wasser abgesogen. Das Silberbromid wurde also ca. 10 Stunden alt, ehe es mit den Lösungsmitteln in Berührung kam.

Die endgültigen Löslichkeitsversuche wurden bei 18° durchgeführt; es wurde ein Überschuss des Silberhaloids 12 Stunden mit dem Lösungsmittel rotiert. Einzelne Versuche, in welchen die Rotation 24 Stunden dauerte, zeigten, dass 12 Stunden hinreichend waren. Besondere Vorsichtsmassregeln gegen die Einwirkung des Lichts wurden nicht getroffen, intensives Tageslicht wurde jedoch vermieden. Durch Ansäuern von in der Regel nur 100 cm^3 Filtrat mittels Salpetersäure wurde das Silberhaloid ausgefällt, wonach es entweder als solches oder, wenn das Silberhaloid weniger als 0,1 g wog, nach erfolgter Reduktion zu metallischem Silber gewogen wurde. Die kleinste

Silbermenge, welche gewogen wurde, war 0,01 g. In einigen der Lösungsmittel wurde so wenig Silberbromid gelöst, dass eine gewichtsanalytische Bestimmung unmöglich war, es sei denn, dass man mehrere Liter des Lösungsmittels anwendete; die gelösten Mengen von Silberbromid wurden in diesem Falle bestimmt, oder vielmehr es wurde versucht, sie durch Nephelometrie zu bestimmen. Des Vergleiches halber wurden auch in den concentrirteren Silberbromidlösungen — nach passender Verdünnung — nephelometrische Bestimmungen vorgenommen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I aufgeführt:

TABELLE I

Nr.	Zusammensetzung des Lösungsmittels			Silberchlorid gewichtsanalytisch		Silberbromid			
						gewichtsanalytisch		nephelometrisch	
	NH ₃ Mol/l	AgNO ₃ Mol/l	KNO ₃ Mol/l	g/l	Mol/l · 10 ⁴	g/l	Mol/l · 10 ⁴	g/l	Mol/l · 10 ⁴
1	0,25	0	0,25	2,373	165,6	0,181	9,64	0,165	8,80
2	0,50	0	0,25	4,941	344,8	0,353	18,82	0,338	18,00
3	1,00	0	0,25	10,350	722,1	0,714	38,01	0,789	42,00
4	0,25	0,01	0,25	1,667	116,3			0,008*	0,40*
5	0,50	0,01	0,25	4,209	293,1	0,061	3,24	0,041	2,20
6	1,00	0,01	0,25	9,624	671,6	0,251	13,35	0,244	13,00
7	0,50	0,05	0,25	2,061	143,8			0,005*	0,25*
8	Ammoniumsesequi- carbonat 80g/l			0,218	15,2			0,009*	0,50*

* Diese Angaben sind zu niedrig, wie sich aus dem folgenden ergeben wird.

Die Tabelle I zeigt, dass die zugesetzten Silbernitrat-quanten nur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit des Silberchlorids haben, einen grossen dagegen auf diejenige des Silberbromids. In der Tabelle II findet sich die Gleichgewichtsconstante K_1 und die analoge Constante für Silberbromid K_2 , unter Voraussetzung der vollständigen

Ionisation berechnet. Dass ein wenig des Ammoniaks als Ammoniumhydroxyd zugegen ist, ist auch nicht berücksichtigt; aber von der totalen Ammoniakconcentration sind doppelt so viele Moleküle, als Silberatome in der Lösung sind, subtrahiert. Die in dieser Weise reducierte Ammoniakmenge ist, da das Ammoniak nicht ganz Henrys Gesetz folgt, — wie von BODLÄNDER und FITTIG angegeben — mit $(1 + 0,08 n)$ multipliciert; n gibt hier die Normalität an.

TABELLE II

Nr.	Zusammensetzung des Lösungsmittels			Silberchlorid $K_1 \cdot 10^5$ gewichts- analytisch	Silberbromid $K_2 \cdot 10^6$ gewichts- analytisch		nephelo- metrisch
	NH_3 Mol/l	$AgNO_3$ Mol/l	KNO_3 Mol/l		gewichts- analytisch	nephelo- metrisch	
1	0,25	0	0,25	563	1,45	1,22	
2	0,50	0	0,25	598	1,33	1,21	
3	1,00	0	0,25	624	1,26	1,54	
4	0,25	0,01	0,25	570		0,73	
5	0,50	0,01	0,25	607	1,35	0,90	
6	1,00	0,01	0,25	635	1,38	1,32	
7	0,50	0,05	0,25	634		0,73	
					Mittelwert 1,35		

Die Übereinstimmung zwischen den Werten von K_1 ist als gut zu betrachten, wenn man im Auge behält, dass mit der vollständigen Ionisation gerechnet wird. Die Übereinstimmung zwischen den Werten von K_2 ist ebenfalls gut, die drei Werte ausgenommen, welche von den drei verdünntesten Silberbromidlösungen herrühren und auf Grund nephelometrischer Bestimmungen berechnet sind.

Eine von den verdünnten Lösungen (Versuch Nr. 5), von welcher auch eine gewichtsanalytische Bestimmung in 500 cm^3 Filtrat vorliegt, zeigt, dass die nephelometrisch

bestimmten Werte in den verdünnten Lösungen zu klein sind; diese Bestimmungen sind jedoch mitgenommen, da sie in ausgezeichneter Weise die Grössenordnung der gelösten Silberbromidmengen illustrieren. Dass drei der nephelometrischen Bestimmungen zu niedrig ausgefallen sind, beruht sicher darauf, dass die Lösung von dem ungelösten Silberbromid filtriert worden ist, und dass das Filtrierpapier etwas von dem gelösten Bromide adsorbiert hat. Es liess sich in der Tat nachweisen, dass das Filtrierpapier eine nicht geringe Menge Bromid adsorbiert. Von einer ammoniakalischen, sehr verdünnten Silberbromidlösung wurden 75 cm^3 durch Papier filtriert und das Filtrat in drei gleich grosse Teile fractioniert. Nach Ansäuerung mit Salpetersäure zeigte die erste Fraction eine Opalisierung, die nur ca. halb so gross war wie diejenige, welche in 25 cm^3 unfiltrierter Lösung entstand; die Opalescenz in der dritten Fraction war grösser als in der ersten, aber doch nicht so gross wie in der unfiltrierten Lösung. Bei den concenrierteren Lösungen ist der adsorbierte Bruchteil so gering, dass die Löslichkeitsbestimmungen dadurch nicht beeinträchtigt werden. Mit dem gefundenen Mittelwerte von K_2 , $1,35 \cdot 10^{-5}$, lässt sich die richtige Löslichkeit des Silberbromids in den Lösungsmitteln Nr. 4 und 7 berechnen. Die Werte finden sich in der Tabelle III.

TABELLE III

Nr.	Zusammensetzung des Lösungsmittels			Silberbromid berechnet	
	NH_3 Mol/l	AgNO_3 Mo /l	KNO_3 Mol/l	g/l	Mol/l $\cdot 10^4$
4	0,25	0,01	0,25	0,014	0,74
7	0,50	0,05	0,25	0,009	0,50

In der Tabelle IV ist angegeben, wie vielmal Silberchlorid in den verschiedenen Lösungsmitteln leichter löslich ist als Silberbromid. Die Zahlenwerte dieses Verhältnisses sind nach den gewichtsanalytischen Bestimmungen berechnet, wo solche nicht existieren, nach den berechneten Löslichkeiten in der Tabelle III.

TABELLE IV

Nr.	Zusammensetzung des Lösungsmittels			$\frac{\text{Mol Ag Cl.}}{\text{Mol Ag Br.}}$
	NH_3 Mol/l	AgNO_3 Mol/l	KNO_3 Mol/l	
1	0,25	0	0,25	17,2
2	0,50	0	0,25	18,3
3	1,00	0	0,25	19,0
4	0,25	0,01	0,25	157
5	0,50	0,01	0,25	90
6	1,00	0,01	0,25	50
7	0,50	0,05	0,25	288

Die Tabelle IV zeigt, dass das Verhältnis zwischen den molaren Löslichkeiten von Silberchlorid und Silberbromid in reiner, schwacher Ammoniaklösung ca. 18 ist. Dieses Verhältnis ist demjenigen reiner, wässriger Lösungen gleich, und sollte es infolge der Theorie auch sein, wenn die Bodensätze, mit welchen die ammoniakalischen Lösungen in Gleichgewicht sind, aus reinem Silberchlorid oder Silberbromid bestehen. Wenn die Ammoniaklösung Silbernitrat enthält in Mengen, welche von derselben Größenordnung sind wie die Löslichkeit des Silberchlorids, steigt das Verhältnis zwischen der Löslichkeit des Silberchlorids und Silberbromids bedeutend über 18.

2. Vergleichshalber sind mit einer Ammoniumsescarbonatlösung einzelne Versuche angestellt — Nr. 8 in der Tabelle I. Die Lösung, welche bei der Anwendung einige Tage alt war, enthielt 80 g Salz pro Liter. Der

nephelometrisch bestimmte Löslichkeitswert des Silberbromids ist zu niedrig. Von der Annahme ausgehend, dass das Verhältnis zwischen der Löslichkeit des Silberchlorids und Silberbromids auch bei sehr kleinen Ammoniakconcentrationen ca. 17 ist, wird die Löslichkeit des Silberbromids in der obgenannten Ammoniumsесquicarbonatlösung zu $0,017 \frac{g}{l}$ und die molare Concentration zu $0,89 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Dieser berechnete Wert stimmt einigermaßen mit einem experimentellen von BAUBIGNY¹ überein.

3. Von den untersuchten Lösungsmitteln sind Nr. 4 und 7 diejenigen, welche die beste Trennung der Silber-salze zulassen. Welches von ihnen man anwenden will, ist einigermaßen Geschmacksache. Das Lösungsmittel Nr. 7 verursacht eine etwas bessere Trennung als Nr. 4, und bei Nr. 7 spielt eine weniger vollständige Auswaschung der freien Säure eine weniger bedeutende Rolle als bei Nr. 4 infolge des grösseren Ammoniakgehaltes. Andererseits ist Nr. 4 ein billigeres Reagens.

Da Silberchlorid und Silberbromid, wie oben angedeutet, feste Lösungen miteinander bilden, darf man auf Grund der gefundenen Löslichkeitswerte des reinen Silberchlorids und Silberbromids nur schliessen, dass die Trennung mit einer silbernitriethaltigen Ammoniaklösung von zweckmässiger Zusammensetzung ca. 10mal so gut wie eine Trennung mit einer Ammoniumsесquicarbonatlösung sein wird, aber es ist nicht möglich, einen Schluss auf die Feinheit der Trennungsmethode zu machen. Um diese ausfindig zu machen, wurden etliche qualitative und grobe quantitative Löslichkeitsbestimmungen mit dem Lösungsmittel Nr. 4 (0,25 n NH_3 , 0,01 n $Ag NO_3$, 0,25 n KNO_3) vorgenommen. Diese Lösung wird nun in dem hiesigen Unterrichts-

¹ Comptes rendus 146 (1908) pag. 335.

laboratorium benutzt und wird einfach »Silbernitrat-Ammoniak« genannt.

0,2 g Kaliumbromid und wechselnde Mengen Kaliumchlorid wurden in Wasser gelöst und mit Überschuss von Silbernitrat gefällt. Nach erfolgter Auswaschung wurde der Bodensatz drei Minuten mit ca. 10 cm³ Silbernitrat-Ammoniak geschüttelt. Ein Gehalt von 3—4% Kaliumchlorid gab noch eine für einen angehenden Analytiker sichere und deutliche Chloridreaktion, der geübtere weist mit Leichtigkeit einen noch bedeutend geringeren Chloridgehalt nach.

Lösungen mit wechselnden Mengen von Kaliumbromid und Kaliumchlorid wurden mit Überschuss von Silbernitrat gefällt. Der Bodensatz wurde nach erfolgter Auswaschung 12 Stunden bei 18° mit 100 cm³ Silbernitrat-Ammoniak, das $11,6 \cdot 10^{-4}$ Mol Silberchlorid lösen kann, rotiert. In dem Filtrate wurden die gelösten Silberchloridmengen gewichtsanalytisch bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle V zu finden.

TABELLE V

Die Lösung enthält:		Mol AgCl im Bodensatz vor der Behandlung mit Silbernitrat-Ammoniak	Mol AgCl in 100 cm ³ Silbernitrat-Ammoniak gelöst	% AgCl gelöst
K Br g	K Cl g			
2,0	0,038	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	20
2,0	0,075	$10 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	30
0,2	0,075	$10 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	50

4. Aus der in Ammoniumsescquicarbonat gelösten Menge von Silberchlorid in Verbindung mit den in der Tabelle II berechneten Werten von K_1 ergibt sich, dass die molare Concentration des freien Ammoniaks in der Ammoniumsescquicarbonatlösung ca. 0,02 sein muss, unter der Voraus-

setzung, dass sich nicht andere Einflüsse bei der Lösung der Silberhaloide geltend machen. Dass die Ammoniakconcentration in der Tat von der genannten Grössenordnung ist, liess sich in zweierlei Weisen abschätzen.

Erstens ergab eine colorimetrische Wasserstoffionenbestimmung, dass $p_{H^+} = 8,1$ ist; folglich ist $p_{OH^-} = 14,2 \div 8,1 = 6,1$. Bei 18° wird $[NH_3] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{1,75 \cdot 10^{-5}}$ sein.

Nach Einsetzen des Wertes der Hydroxylionconcentration ergibt sich $[NH_3] = [NH_4^+] \cdot 0,04539$.

Die Ammoniumionconcentration in der angewandten Ammoniumsescuicarbonatlösung, welche ca. $\frac{1}{2}$ molar ist sowohl rücksichtlich des sauren Ammoniumcarbonates wie auch des Ammoniumcarbaminates, ist jedenfalls etwas weniger als 1molar, sie lässt sich passend dem Ionisationsgrad des Natriumacetates in einer 1molaren Lösung gleichsetzen. Es ergibt sich hieraus:

$$[NH_3] = 0,525 \cdot 0,04539 = 0,024.$$

Die zweite Methode, nach welcher versucht wurde, die Grössenordnung der Ammoniakconcentration zu bestimmen, bestand darin, die Concentration desjenigen Ammoniakwassers zu bestimmen, welches dieselbe Ammoniak tension wie die Ammoniumsescuicarbonatlösung hatte. Diese wurde dadurch bestimmt, dass in gleich grossen Zeiträumen gleich grosse Volumina Luft theils durch die Ammoniumsescuicarbonatlösung, theils durch Ammoniaklösung in zweckmässiger Verdünnung gesogen wurden; das entweichende Ammoniak wurde in Säure aufgefangen und titriert. Bei jedem Versuche wurden 2mal 30 Liter Luft 2mal 25 Minuten durch 200 cm^3 Flüssigkeit gesogen. Die Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle VI.

TABELLE VI

	Ammoniums- sesqui- carbonat- lösung	0,02n Am- moniak
cm ³ 0,1-n NH ₃ , bei der 1sten Durchlüftung entwichen	3,2	1,9
> > > > > 2ten >	5,4	8

Aus der Ammoniumsesequicarbonatlösung, welche schon beim Schütteln etwas Luftentwicklung gibt, entweicht auch Carbondioxyd und wahrscheinlich verhältnismässig mehr von diesem Gase als von dem Ammoniak. Hierdurch wird die Lösung ammoniakalischer, als sie in der Wirklichkeit ist, und dieses Verhältnis macht sich möglicherweise schon im Werte der ersten Durchlüftung geltend, sicher aber in demjenigen der zweiten. Die Zahlen in der Tabelle VI gestatten mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss, dass die Ammoniumsesequicarbonatlösung höchstens 0,03 normal in bezug auf das Ammoniak sein kann, wahrscheinlich aber ist der Wert etwas geringer. Die durchlüfteten 200 cm³ 0,02-n Ammoniakwasser entsprechen 40 cm³ 0,1-n Ammoniakwasser, es ist also nur ein geringer Bruchteil des Ammoniaks, welcher entwichen ist.

5. Mit Silberchlorid und Silberbromid, welche entweder 8 Tage in feuchtem Zustande gestanden hatten oder ein paar Stunden bei 130° getrocknet worden waren, sind auch einzelne Versuche angestellt worden. Sie hatten dieselbe Löslichkeit wie die frischgefällten Salze.

6. Die Scheidung des Silberbromids und Silberjodids mittels Ammoniakwasser ist immer in der besten Weise verlaufen. Da die wenigen Bestimmungen, welche über die Löslichkeit des Silberjodids in Ammoniakwasser vorliegen, sehr divergieren, ist hier, der Vollständigkeit halber, eine

einzelne gewichtsanalytische Löslichkeitsbestimmung des Silberjodids vorgenommen. 1 Liter 4n Ammoniak, welches zugleich 0,25n in bezug auf Kaliumnitrat war, löste 0,05 g oder $2,15 \cdot 10^{-4}$ Mol Silberjodid. Das Silberjodid, das in ähnlicher Weise wie das Silberbromid dargestellt war, wurde weiss beim Schütteln mit Ammoniakwasser. Eine Analyse der Flüssigkeit und des feuchten Bodensatzes zeigte an, dass der weisse Bodensatz der Formel $5 \text{ Ag J}, 2 \text{ NH}_3$ entsprach. Ist die Normalität des Ammoniakwassers geringer als ca. 3, bleibt das Silberjodid gelb.

Resultat: Es wird zum Nachweis von Chlorid neben Bromid nach HAGERS modificierter Methode vorgeschlagen, anstatt einer Ammoniumsquesquicarbonatlösung eine silbernitriethaltige Ammoniaklösung, welche zugleich Kaliumnitrat enthält, anzuwenden.

Die Lösung kann passend pro Liter enthalten:

0,25 Mol Ammoniak, 0,01 Mol Silbernitrat und

0,25 Mol Kaliumnitrat,

oder 0,50 Mol Ammoniak, 0,05 Mol Silbernitrat und

0,25 Mol Kaliumnitrat.

Die vorliegende Arbeit ist in dem chemischen Laboratorium der Copenhagener »Kongelige Veterinær- og Landbohøjskole« ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter dieses Laboratoriums, meinem hochverehrten Chef, Hrn. Professor, Dr. phil. N. BJERRUM, meinen besten Dank auszusprechen für die mannigfache Anregung und die stete Hülfe, welche er mir während dieser Arbeit zuteil werden liess.
