

und mit der nöthigen Menge Chlor versetzt ward. Der Vergleich der Farbe des Aethers bei der Mutterlauge mit dem der Probenflüssigkeiten gibt bis auf 1 oder 2 Milligramm (d. i. bis auf  $\frac{1}{60000}$  oder  $\frac{1}{30000}$ ) genau die Menge des vorhandenen Brom. Es ist nöthig, die Versuche einigemal zu wiederholen, um durch Uebereinstimmung der Resultate eine Sicherheit für ihre Richtigkeit zu erhalten. Dass der Versuch, nachdem das Chlor zu den bromhaltenden Flüssigkeiten gesetzt ist, schnell beendet werde, dass man direktes Sonnenlicht vermeiden muss, versteht sich von selbst, ich habe daher am liebsten bei bewölktem Himmel den Versuch vorgenommen. Sind die Gläser erst alle mit Kochsalzlösung oder mit Mutterlauge gefüllt, und mit Aether versetzt, so lässt sich der Versuch schnell beendigen, wenn man Hülfe hat, und die Zeitersparniss, welche diese Methode, wenn alles vorgerichtet ist, gewährt, ist ein grosser Vortheil, da eine öftere Wiederholung nöthig ist, um sich selbst die Ueberzeugung von der Richtigkeit der erhaltenen Resultate zu verschaffen. Wenn ich alle Vorsichtsmaassregeln hinsichtlich der Menge des zuzusetzenden Chlors, der Schnelligkeit der Operation und der Vermeidung eines zu starken Lichtes beobachtete, habe ich immer die gleichen Resultate erhalten.

Eine nicht hinreichende Menge Chlorwasser hat mich im Anfang zu dem Irrthum verleitet besonders in Brom reicheren Mutterlauge weniger Brom anzunehmen, als wirklich vorhanden war. Um die auf diesem Wege erhaltenen Resultate zu controliren, versuchte ich die von Heinrich Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (1838 Band II. pag. 574) angegebene fractionirte Fällung des Chlors, wo sich dann im letzten Antheil des Niederschlags alles Brom finden soll. Ich wendete dazu 100 Grm. Mutterlauge an, und setzte jedes Mal  $\frac{1}{10}$  der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung hinzu; nachdem  $\frac{9}{10}$  gefällt waren, ward abfiltrirt, ausgewaschen u. s. w., und dann das Filtrat vollends ausgefällt. Beide Niederschläge wurden nach dem Schmelzen im Chlor behandelt, dabei zeigte sich, dass der letzte Niederschlag mit Chlor selbst nach 2stündiger Behandlung nichts an Gewicht verlor; der zuerst erhaltene Niederschlag nahm dagegen ungefähr eben so viel oder etwas mehr ab, wie das Silberhaloid, welches aus einer sogleich vollständig gefällten Flüssigkeit erhalten war. Es lag daher nahe zu versuchen, ob nicht etwa das Bromsilber aus einer concentrirten Kochsalzlösung mit den ersten Antheilen Chlorsilber niederfällt und dies hat sich in der That durch viele Versuche vollkommen bestätigt, so dass sich auf diese Weise 0,00001 Brom noch genau bestimmen lässt. Nach der electrochemischen Theorie sollte zuerst das Chlorsilber fast vollständig sich fällen, ehe Bromsilber sich bildet; dass dies umgekehrt ist, hat vielleicht in der grössern Unlöslichkeit des Bromsilbers in einer gesättigten Kochsalzlösung seinen Grund.