

XLV.

Zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung.

Von

M. Siewert.

(A. d. Zeitschr. f. d. gesamm. Naturwissensch. Jan. 1868.)

In der vierten Auflage seiner quantitativen Analyse erwähnte Fresenius der*) Field'schen Methode**) zur Chlor-Brom-Jodbestimmung, wenn diese neben einander in einer Flüssigkeit vorkommen und quantitativ bestimmt werden sollen, nur in einer Anmerkung und führte als Grund dafür an, dass die Methode von Field deshalb unbrauchbar sein müsse, weil Jodsilber in Jodkalium, Bromsilber in Bromkalium löslich seien. Field suchte darauf in einer spätern Arbeit***), die mir leider nicht zugänglich gewesen ist, da sie ausser der kurzen Erwähnung in den Kopp'schen Jahresberichten (1860) in keine deutsche Zeitschrift übergegangen ist, durch Versuche darzuthun, dass bei ausreichender Verdünnung weder Jod- noch Bromsilber selbst in einer überschüssig Jod- und Bromkalium haltenden Flüssigkeit löslich seien und daher der von Fresenius seiner Methode gemachte Vorwurf ungerechtfertigt sei, worauf Fresenius in seiner neuesten Auflage†) die Methode von Field aufgenommen hat, indem er bemerkt, dass dieselbe in theoretischer Beziehung von grossem Interesse sei, aber sich zur Anwendung nur dann eigne, wenn alle 3 Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind.

Die Field'sche Methode basirt auf der verschieden kräftigen Affinität der drei Haloide zum Silber und Field sagt: Wenn Brom und Chlor in einer neutralen Flüssigkeit enthalten sind, so wird bei der Fällung durch salpetersaures Silberoxyd zuerst das Brom als Bromsilber ausgefällt werden, wenn

*) Fresenius' Quant. Analyse, 4. Aufl., p. 465.

**) Chem. Gaz. 1857, No. 318; dies. Journ. 73, 404; Dingl. polyt. Journ. 146, 136.

***) Chem. News 2, 325 (1860); Kopp, Jahrber. 1860, p. 618.

†) 5. Aufl., p. 540.

Chlor und Jod zusammen vorkommen, wird erst alles Jod als Jodsilber, wenn alle drei Haloide zusammen vorkommen erst alles Jod, dann alles Brom und zuletzt bei einem Ueberschuss der Silberlösung das Chlor als Chlorsilber ausgefällt werden. Wird ferner ein Gemenge von Brom- und Chlorsilber mit verdünnter überschüssiger Bromkaliumlösung 24 Stunden in der Kälte oder 10 Minuten in der Hitze digerirt, so wird alles vorhandene Chlorsilber in Bromsilber übergeführt; ferner wenn Brom- und Chlorsilber mit überschüssiger verdünnter Jodkaliumlösung in derselben Weise behandelt werden, entsteht reines Jodsilber. Field hat jedoch bei seinen synthetischen Versuchen zur Begründung seiner Methode das Gemenge der 3 Haloidverbindungen stets mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, wobei natürlich die ganze Menge der Haloide in den Silberniederschlag eingehen musste. Hat man nun aber in Salzsoolen dem Kochsalz gegenüber nur äusserst geringe Mengen von Brom- und Jodverbindungen, so würde man, um nach dieser Methode einigermaßen von einander abweichende Wägungsergebnisse nach dem Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit überschüssiger Brom- resp. Jodkaliumlösung zu erhalten, vorausgesetzt, dass wirklich eine vollkommene Umwandlung stattfindet, sehr grosse Mengen ursprünglicher Salzsoolen mit Silberlösung fällen müssen, also einerseits eine grosse Menge Silberlösung verbrauchen, andererseits auch sehr bedeutende Niederschläge zur Wägung bringen müssen und zwar um Verluste an Brom und Jod zu vermeiden, die unfehlbar bei der Verbrennung der Filter entstehen müssten, ziemlich grosse gewogene Filter, die vorher vollkommen mit Säure und Wasser völlig ausgewaschen wären, zur Filtration benutzen. Würde aber wirklich selbst bei Gegenwart von einer stark überschüssigen Menge einer Chlorverbindung durch zugesetzte Silberlösung aus einem Gemenge der Chlor-Brom-Jodlösung zuerst nur Jod- und Bromsilber abgeschieden, so würde die Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Brom-Jodverbindungen neben viel Chlorverbindungen ausserordentlich vereinfacht werden können, dadurch, dass man mit einer titrirten Silberlösung nur partiell ausfällt, jedoch immer so weit, dass man mehr titrirte Silberlösung anwendet, als zur

Ausfällung des vorhandenen Brom und Jod nothwendig ist, so dass man noch eine geringe Menge Chlorsilber mit im Niederschlage hat. Man würde dann auch nur zwei Fällungen zu machen haben, da man nur nöthig hätte, den einen ursprünglichen Niederschlag von Chlor-, Brom- und Jodsilber auf einem gewogenen Filter zu filtriren, auszuwaschen und nach dem Trocknen bei 100° zu wägen, den andern nach oberflächlichem Auswaschen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium-Lösung zu behandeln und ebenfalls nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen zur Wägung zu bringen; denn die Ausfällung einer dritten gleich grossen Portion ursprünglicher Salzlösung mit der gleichen Quantität titrirter Silberlösung, die man in den beiden ersten Fällen angewendet hatte, wäre überflüssig, weil man durch einfache Berechnung nach dem Atomgewichte aus einer bestimmten Anzahl Cubikcentimeter titrirter Silberlösung das Jodsilber berechnen könnte. Es wären also $\frac{1}{3}$ an Arbeit und $\frac{1}{3}$ Differenz an der Genauigkeit, die durch einen Wägungsfehler bedingt wäre, gespart, und ausserdem ein geringerer Verbrauch an Silberlösung und Arbeit mit mässigen Niederschlägen erzielt.

Indem ich von dieser Idee ausgehend die letzte und wichtigste Consequenz des Field'schen Principis bei der Analyse der Soolenmutterlaugen der hiesigen königl. Saline ziehen und zur Anwendung bringen wollte, erhielt Herr stud. phil. Reinwarth aber so widersinnige Resultate *), dass ich mich

*) A. Gewicht I von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J}) = 0,2490 \text{ Grm.}$

II „ $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J}) = 0,3558 \text{ „}$

III „ $\text{AgJ} = 0,4195 \text{ „}$

$\text{Br} - \text{Cl} : \text{AgCl} = \text{II} - \text{I} : x$

$44,5 : 143,5 = 0,1068 : x$

$x = \text{AgCl} = 0,3444 \text{ Grm.}$, also mehr als der Niederschlag I selbst betragen hatte.

$\text{J} - \text{Br} : \text{AgBr} = \text{III} - \text{II} : x$

$47 : 188 = 0,0637 : x$

$x = \text{AgBr} = 0,2548 \text{ Grm.}$,

ein jedenfalls ganz unrichtiges Resultat, wenn im ersten Niederschlage 0,3444 Grm. AgCl vorhanden gewesen wären.

B. Gewicht I von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J}) = 0,3138 \text{ Grm.}$

II „ $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J}) = 0,3770 \text{ „}$

III „ $\text{AgJ} = 0,4700 \text{ „}$

zur Anstellung mehrerer Versuche zur Prüfung der Field'schen Methode entschloss, die ich im Folgenden mittheile.

Es wurde zunächst der Grad der Reinheit des zu benutzenden Brom- und Jodkaliums zu bestimmen gesucht, wobei sich ergab, dass das käufliche Jodkalium als fast chemisch rein zu bezeichnen war; denn

1) 0,415 Grm. KJ ($= \frac{1}{400}$ At.) gaben mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt unter Zusatz von Salpetersäure bis zum Klarwerden der Flüssigkeit gekocht, 0,5852 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,415 Grm. KJ in derselben Weise behandelt, aber nach dem völligen Auswaschen mit überschüssigem KJ gekocht, filtrirt und ausgewaschen 0,5872 Grm. AgJ statt 0,5875 Grm. AgJ. Demnach enthielt das zur Anwendung gebrachte KJ 99,61 p.C. wirkliches Jodkalium und 0,39 p.C. eines anderen Haloidsalzes, wahrscheinlich Chlorkalium. Da aber die Wägungsdifferenz von 0,0028 Grm. auch durch andere Fehler bedingt sein kann, so konnte das vorliegende Jodkalium wohl als hinlänglich rein in Benutzung genommen werden.

Anders verhielt es sich mit dem käuflichem Bromkalium; denn

1) 0,2975 Grm. $= \frac{1}{400}$ At. KBr gaben nur 0,3804 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,2975 Grm. mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von NO_3 ausgefällt, völlig ausgewaschen und mit überschüssigem KBr gekocht, gaben 0,3867 Grm. AgBr, anstatt 0,47 Grm. AgBr. Demnach enthält das käufliche KBr an wirklichem Bromkalium nur 76,6 p.C., ausserdem 3,53 p.C. Chlorkalium und 19,87 p.C. schwefelsaures Kali.

Sodann wurde, um zu constatiren, dass sich AgCl in

Aus diesen Resultaten ergibt sich für

AgCl = 0,2039 Grm.

AgBr = 0,0597 "

AgJ = 0,0500 "

Es müsste nach diesem Versuche die Soolenmutterlange ca. gleiche Mengen Jod und Bromverbindungen enthalten, während durch salpetersaures Palladiumoxydul kaum Spuren von Jod nachgewiesen werden konnten.

AgBr und Chlor- und Bromsilber in Jodsilber durch Kochen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium- resp. Jodkaliumlösung vollständig überführen lasse, eine Reihe von Versuchen angestellt.

a) AgCl zu AgBr.

1) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden mit Salzsäure kochend ausgefällt und gaben die berechnete Menge $\text{AgCl} = 0,4305 \text{ Grm.}$

2) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden ebenso in AgCl übergeführt und dann nach dem vollständigen Auswaschen mit 1 Grm. KBr 45 Min. gekocht. Das Filtrat gab mit NH_4S versetzt selbst nach 24stündigem Stehenlassen keine Ausscheidung von Schwefelsilber. Das Gewicht des entstandenen Bromsilbers betrug 0,5592 Grm. statt 0,5640 Grm.; mithin waren 0,01555 Grm. $= 3,61 \text{ p.C.}$ AgCl nicht umgewandelt worden.

3) Es wurden 2 Mal gleiche Anzahl C.C. einer nicht völlig richtig stehenden $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssiger Salzsäure kochend ausgefällt; der eine Niederschlag wog 0,4404 Grm.; der zweite wurde mit 1 Grm. KBr in 300 C.C. Wasser 1 Stunde gekocht. Das Gewicht dieses Silberniederschlags betrug 0,573 Grm. statt 0,5769 Grm.; es hatte also durch das längere Kochen auch eine vollständigere Ueberführung stattgefunden; trotzdem waren noch 0,01258 Grm. $= 2,85 \text{ p.C.}$ AgCl unumgewandelt geblieben. Silber konnte im Filtrate nicht nachgewiesen werden.

b) Ag(Br + Cl) zu AgJ.

1) 60 C.C. völlig richtig stehender $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden erst mit einer chlorbromhaltigen Flüssigkeit völlig ausgefällt und dann der Niederschlag mit überschüssiger Jodkaliumlösung 10 Min. gekocht. Das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers betrug 1,4102 Grm. statt 1,4100 Grm.

2) Dieselbe Operation wiederholt, aber 60 Min. mit Jodkalium gekocht gab fast dasselbe Resultat; das Gewicht des Jodsilbers betrug 1,4104 Grm. Beide Male war also ein

kleines Plus von einigen Decimilligrammen gewogen, im Filtrat war natürlich kein Silber nachweisbar.

Ein für allemal sei bemerkt, dass stets die Flüssigkeitsmenge, in der die Niederschläge erzeugt, resp. mit 1 Grm. KBr oder KJ gekocht wurden, 300 C.C. betrug.

Um andererseits zu erfahren, ob AgJ und AgBr bei anhaltendem Kochen mit KBr resp. NaCl zu AgBr oder AgCl, wenn auch nur theilweise, umgewandelt werden könnten, wurden folgende Versuche angestellt.

a) *AgJ zu AgBr.*

1) 2 gleiche Volumina beliebiger Silberlösung wurden mit überschüssigem KJ gefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 1 Grm. KBr während einer Stunde gekocht, sodann filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat gab keine Silberreaction. Das Gewicht beider Niederschläge war absolut dasselbe 0,581 Grm.; es übt also KBr auf AgJ beim Kochen keinen zersetzenden Einfluss aus.

2) 2 gleiche Volumina 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem KBr ausgefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst, während einer Stunde gekocht und wie der erste weiter behandelt. Die Gewichte der Niederschläge betrugen 1) 0,5681 Grm. AgBr und 2) 0,5270 Grm. Ag(Br + Cl). Es war also damit bewiesen, dass Bromsilber beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Kochsalzlösung, wenn auch nicht ganz, so doch theilweise (nämlich zu 64,71 p.C.) in Chlorsilber übergeführt wird; denn der letzte Niederschlag enthielt 0,3676 Grm. Chlor- und nur 0,2005 Grm. Bromsilber. Im Filtrat war daher ohne Schwierigkeit mittelst Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff Brom nachweisbar.

3) Als letzter Versuch wurden 2 Mal je 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem Jodkalium ausgefällt, der erste Niederschlag nach dem Auswaschen direct gewogen, der zweite vorher mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst 1 Stunde gekocht. Das Gewicht des ersten Niederschlags betrug 0,7055

Grm., das des zweiten 0,7060 Grm. Jodsilber wird demnach selbst beim Kochen mit überschüssiger Kochsalzlösung nicht in Chlorsilber umgewandelt.

Um zu erfahren, ob sich der Jodgehalt, wenn kein Brom vorhanden ist, durch partielle Fällung mit einer unzureichenden Menge titrirter Silberlösung aus einer viel überschüssiges Kochsalz haltenden Flüssigkeit mit Genauigkeit bestimmen lasse, wurden ca. 10 Grm. reines Kochsalz und 1,66 KJ in 200 C.C. gelöst und 50 C.C. davon mit 40 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt, mit NO_3 angesäuert und dann 1 Stunde gekocht.

Das Gewicht des Silberniederschlags betrug 0,7985 Grm. (berechnet 0,7927 Grm.) Das Gewicht des zweiten Silberniederschlags, welcher nach dem Auswaschen eine Stunde mit überschüssiger verdünnter Jodkaliumlösung gekocht war, betrug 0,9434 anstatt 0,9400 Grm., es waren demgemäss im ersten Niederschlage enthalten gewesen $\text{AgCl} = 0,2261$ Grm. und $\text{AgJ} = 0,5724$ Grm.; der Berechnung nach sollten darin enthalten sein 0,2052 Grm. AgCl und 0,5875 Grm. AgJ , es waren mithin gefunden 98,24 Jodkalium von 99,61 p.C., welche in dem ursprünglich angewendeten Gewicht Jodkalium enthalten waren; also ein ziemlich annähernd richtiges Resultat.

Gleichzeitig mit allen im Vorigen mitgetheilten Versuchen wurde eine andere Versuchsreihe angestellt. Es wurden in mehreren verschiedenen Versuchen zu der Lösung von je 22—24 Grm. Stassfurter Steinsalz in einem 200 C.C. fassenden Kölbchen 1,66 KJ und 1,19 Grm. (des unreinen käuflichen) KBr (mit 76,6 p.C. KBr) gethan und die Lösung der 3 Salze auf 200 C.C. gebracht. Von dieser Lösung wurden 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt, mit 200 C.C. Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit 60 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt und dann noch 5 Minuten gekocht. Die Fällungen wurden nach 12stündigem Stehenlassen auf gewogene Filter filtrirt, ausgewaschen und No. I getrocknet und gewogen, No. II und III von ihren Filtern mit heissem Wasser in die Fällungsbechergläser zurückgespritzt und No. II mit 1 Grm. KBr , No. III

mit 1,5 Grm. KJ 5 Minuten gekocht und sodann gleich auf die früheren Filter filtrirt. Im Filtrat war Silber mit Schwefelammon nicht nachweisbar.

- I. Das Gewicht des $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ betrug 1,1726 Grm.
 II. " " " $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ " 1,2137 "
 III. " " " AgJ " 1,3687 "

Das Gewicht von II sollte sein 1,2455 Grm.

" " " III " " 1,4100 "

5 Min. langes Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit 1 Grm. KBr und 1,5 Grm. KJ und 300 C.C. Wasser hatte also nicht genügt, das vorhandene Chlorsilber in Bromsilber, und das Chlorbromsilbergemenge völlig in Jodsilber überzuführen.

Die letzten 50 C.C. der ursprünglichen Chlor-Brom-Jodsalzlösung wurden auf 200 C.C. verdünnt und wieder 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt und nach Verdünnung bis auf 200 C.C.

mit 30 C.C. $\frac{\text{N}}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt und noch

5 Min. gekocht. Nach 12stündigem Stehenlassen wurden die 3 Niederschläge filtrirt und ausgewaschen, I gewogen, II und III mit heissem Wasser in die Bechergläser zurückgebracht, auf die Grösse der ursprünglichen Flüssigkeitsmasse verdünnt und 5 Min. mit je 0,5 Grm. KBr und 0,75 KJ gekocht und gleich filtrirt über dieselben Filter. In den Filtraten war kein Silber nachweisbar.

- I. Das Gewicht des $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ betrug 0,5141 Grm.
 II. " " " $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ " 0,5780 "
 III. " " " AgJ " 0,6839 "

Das Gewicht von II sollte sein 0,5934 Grm.

" " " III " " 0,7050 "

Dieselben Versuche wurden mit denselben Gew.-Quantitäten und denselben Mengen Silberlösungen wiederholt, aber das Kochen jedesmal statt auf 5 Minuten nun auf 10 Minuten ausgedehnt. Bei der grösseren Portion wurden gefunden für

	I	II	III
	1,169 Grm.	1,2388 Grm.	1,4102 Grm.
statt		1,2445 "	1,4100 "

bei der kleinern Portion

	I	II	III
für	0,5144 Grm.	0,5786 Grm.	0,7086 Grm.
statt		0,5934 „	0,7050 „

Bei der zweiten Wiederholung wurde das jedesmalige Kochen 20 Minuten fortgesetzt und erhalten bei der grossen Portion für

	I	II	III
	1,1548 Grm.	1,2033 Grm.	1,4107 Grm.
statt		1,2455 „	1,4100 „

nach 30 Minuten langem Kochen

	I	II	III
für	1,1512 Grm.	1,2327 Grm.	1,4104 Grm.

nach 60 Minuten langem Kochen

	I	II
für	1,1500 Grm.	1,2370 Grm.

bei den kleinen Portionen nach 20 Min. Kochen

	I	II	III
	0,5078 Grm.	0,5800 Grm.	0,7054 Grm.
nach 45 Min. Kochen			

	I	II	III
	0,5105 Grm.	0,5815 Grm.	0,7055 Grm.
statt		0,5934 „	0,7050 „

Um auch für noch stärkere Verdünnung einige Zahlen zu erhalten, wurden die von der letzten Fällung noch übrigen 50 C.C. Flüssigkeit, welche also $\frac{1}{1600}$ At. KJ und $\frac{1}{1600}$ KBr enthielten, wieder auf 200 C.C. verdünnt und davon 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt und mit 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt, und das Kochen wieder 45 Min. bei den einzelnen Operationen fortgesetzt.

Es wurden erhalten für

	I	II	III
	0,4542 Grm.	0,5664 Grm.	0,7058 Grm.
statt		0,5713 „	0,7050 „

Es wurden ferner folgende Versuche angestellt. Es wurden abgewogen 1,66 Grm. Jodkalium und 1,19 Grm. KBr in 200 C.C. Wasser gelöst und je 10 C.C. der Lösung und 100 C.C.

$\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung auf 300 C.C. verdünnt. Die Versuchsflüssigkeit enthielt demnach jedesmal

0,0830	Grm. KJ
0,04558	„ KBr }
0,00210	„ KCl }
0,58500	„ NaCl.

Wurden die 3 Portionen mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von Salpetersäure kochend ausgefällt, so musste das Gewicht des Niederschlags betragen

von $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$ 1,62857 Grm.

nach einstündigem Kochen mit 4 Grm. Bromkalium

von $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ 2,07483 Grm.

und nach einstündigem Kochen mit 5 Grm. Jodkalium

von AgJ 2,56416 Grm.

Die Gewichte waren für I 1,6219 $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J})$

„ II 2,0400 $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$

„ III 2,5586 AgJ .

Die Berechnung ergäbe demnach, dass in I enthalten waren 1,3482 Grm. AgCl und in II 2,0744 Grm. AgBr , während die Wägung für II nur 2,0400 Grm. = $\text{Ag}(\text{Br} + \text{J})$ ergeben hatte.

Es wurden deshalb der ursprünglichen Angabe von Field entsprechend bei wiederholten Versuchen mit den gleichen Quantitäten Flüssigkeiten des vorigen Versuchs, die Niederschläge II und III nach dem Auswaschen nicht mit 4 Grm. KBr und 5 Grm. KJ eine Stunde gekocht, sondern 20 Stunden in der Kälte digerirt.

Die Gewichte der Niederschläge waren

für I 1,6250 Grm. (statt 1,62857)

II 2,0280 „ („ 2,07483)

III 2,5560 „ („ 2,56416)

Aus diesen Zahlen ergeben sich für den Gehalt des ersten Niederschlags an AgCl 1,3000 Grm. statt 1,43906, und für den Gehalt des zweiten Niederschlags an AgBr 2,1120 Grm., obgleich derselbe nur überhaupt 2,028 Grm. betragen hatte.

In allen angestellten Versuchen ist also auch nicht einmal eine annähernde Genauigkeit erzielt worden und dürfte

die ganze Methode desshalb zu verwerfen sein, weil nach derselben stets der Bromgehalt einer Flüssigkeit zu hoch gefunden wird; ja man kann sogar Brom gefunden zu haben glauben, wo gar keins vorhanden war. Der Fehler der Bestimmungsmethode von Field hat seinen Grund in der oben nachgewiesenen mangelhaften Umwandlung des AgCl in AgBr bei Behandlung des erstern mit einer überschüssigen Bromkaliumlösung und andererseits der Eigenschaft des AgBr beim Kochen mit Kochsalzlösung fast vollkommen in AgCl übergeführt zu werden. Da also die Principien, auf denen die auf dem Papier sich allerdings sehr empfehlende Methode von Field beruht, unrichtig sind, ist die ganze Methode verwerflich.

XLVI.

Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure.

Von

Prof. Buchner in München.

Beobachtungen über die Beschaffenheit des Blutes von Thieren, welche mit Blausäure getödtet worden waren, sind in neuester Zeit mehrere gemacht worden. In München haben hierüber die Herren Collegen Voit und Heinrich Ranke genaue Versuche angestellt und in Bonn hat Hr. Dr. W. Preyer die Blausäure zum Gegenstand einer ausführlichen physiologischen Untersuchung gemacht, deren bisherigen Ergebnisse er in seiner vor wenigen Tagen erschienenen Schrift: „Die Blausäure physiologisch untersucht. Erster Theil. Bonn 1868“ bekannt gemacht hat.

Der am 21. November vorigen Jahres in München geschehene Mord an der Frau Gräfin Chorinsky Ledske, welcher, wie schon die Section vermuthen liess und wie die darauf von mir vorgenommene chemische Untersuchung ausser Zweifel stellte, mittelst Blausäure verübt worden war, hat mir Gelegenheit verschafft, die Beschaffenheit von menschlichem Blute nach einer solchen Vergiftung näher kennen zu lernen, denn