

I. Qualitative Untersuchung.

Es war vorauszusehen, daß die bedeutendsten Quantitäten von das Kochsalz verunreinigenden Stoffen in den Mutterlaugen und in den Niederschlägen, die sich auf dem Boden der Siedepfanne ansammeln, angetroffen werden würden, daher wurden vorzugsweise die genannten Abfälle qualitativ mit aller Sorgfalt und Umständlichkeit untersucht, in der Hoffnung, daß keiner der Bestandtheile der Soolen unentdeckt bleiben würde. Um zu erfahren, in welchen Verbindungen sich die Bestandtheile der rohen Soole befinden (so weit nämlich dies möglich ist), wurden auch diese, nicht weniger auch die Salze, qualitativ untersucht, nur etwas flüchtiger, da man bei der quantitativen Analyse immer auf die Anwesenheit aller irgend gefundenen Stoffe bei jeder Untersuchung Rücksicht zu nehmen sich vornahm.

Herr Professor H. Rose nennt von den bis jetzt in den Mineralwässern, Salzsoolen und Brunnenwässern gefundenen Salzen folgende Basen und Säuren:

Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd, Schwefelsäure, schwefelichte Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, ferner Chlor, Fluor, Brom, Jod und Schwefel.

Zur Ermittlung, welche von diesen Stoffen anwesend sind, wurden folgende Wege eingeschlagen.

1. Versuch auf Kali.

Nachdem die trocknen Salze geglüht, die Soolen aber abgedampft und ihre Rückstände geglüht worden waren, löste man sie in etwas Salzsäure haltigem Wasser, entfernte aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum,

fällte die Erden durch kohlen-saures Natron, machte die noch kohlen-saures Natron haltende Flüssigkeit mit Salzsäure etwas sauer, und dampfte zur Trockne ab. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt und das Unlösliche (gewöhnlich nur eine Spur Rückstand) entfernt. Unter Zufügung von etwas Salzsäure und einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid erfolgte das Abdampfen bis fast zur Trockne und Wiederauflösen in verdünntem Weingeiste, wo das röthlich gelbe schwere Pulver von Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückblieb. Bei den Halleschen Mutterlaugen konnte, wegen des sehr geringen Schwefelsäuregehalts derselben, ein einfacherer Weg eingeschlagen, es brauchte nämlich die Lauge nur eingedampft, der Rückstand geglüht, mit salzsaurem Wasser gelöst, und die etwas klare, jedoch ziemlich concentrirte Lösung mit Platinchlorid versetzt zu werden, worauf schon ein bedeutender Niederschlag erfolgte. Zwar gab die Mutterlauge schon in dem Zustande ihrer Anlieferung mit Platinchlorid einen Niederschlag, jedoch fand man später Ammoniak, welches ebenfalls durch Platinchlorid gefällt wird, weshalb man jenen Weg einschlug. Auf die angegebene Weise fand man Kali in den rohen Soolen, wie in den Siedenabfällen; die verschiedenen Sorten Kochsalz wurden bei der quantitativen Analyse sämmtlich auf Kali untersucht.

2. Versuch auf Natron.

War unnöthig, da es bekannt war, dafs der Hauptbestandtheil Natron ist.

3. Versuch auf Lithion.

Auf Lithion wurden nur die rohen Soolen, der Salzstein und die Mutterlaugen untersucht. Die Auflösung der vorher geglühten Salze in etwas salzsaurem Wasser wurden mit kohlen-saurem Ammoniak versetzt, bis zur Verjagung der freien Kohlensäure erwärmt, und dann filtrirt.

Mit phosphorsaurem Natron erhielt man nach längerer Ruhe einen Niederschlag, der durch Filtration gesammelt, und durch Anblasen mit der äufsern Flamme vor dem Löthrohr geprüft wurde, ohne dafs jedoch die bekannte Reaction des Lithions, eine carminrothe Färbung, erhalten werden konnte.

Zur Bestätigung dieses vorläufigen Versuchs wurde eine Quantität mit kohlen-saurem Ammoniak behandelte Flüssigkeit, die also der Kalkerde etc. beraubt war, zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand zur Verjagung aller Ammoniaksalze geglüht und dann in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann etwas davon von Neuem der Probe mit dem Löthrohre, jedoch ohne Erfolg unterworfen, der andere Theil aber mit etwas Schwefelsäure versetzt und von Neuem geglüht.

Die Lösung dieser schwefelsauren Salze in möglichst wenig Wasser gab mit einer Auflösung von kaustischem Kali eine Fällung, die abgetrennte klare Flüssigkeit aber mit phosphorsaurem Natron keinen Niederschlag, wodurch also die Abwesenheit von Lithion dargethan war.

4. Versuch auf Ammoniak.

Nur die Halleschen Mutterlaugen verriethen, schon durch Behandlung ihrer bei der langsamen Verdampfung bis fast zur Trockne zurückgelassenen Salze mit Kali, beim Erwärmen über einer Spiritusflamme in kleinen Reagenzgläsern, durch die schwachen Nebel, die sich bei der Annäherung eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes bildeten, einen geringen Ammoniakgehalt.

Etwas dentlicher trat die Reaction hervor, als eine ziemlich grofse Menge Mutterlauge, mit kohlen-saurem Natron versetzt, der Destillation unterworfen und das Destillat in etwas salzsaures Wasser geleitet wurde, jedoch betrug die durch Abdampfen des Destillats bei sehr gelinder Wärme,

zuletzt auf einem Uhrgläschen, zurückgebliebene Salzhaut von Salmiak so wenig, dafs sie kaum durch die Waage angezeigt werden, von einer quantitativen Bestimmung des Ammoniaks daher nicht die Rede sein konnte. — Weder in den rohen Soolen, noch in den übrigen Salinenprodukten war ein Ammoniakgehalt wahrnehmbar.

5. Versuch auf Strontianerde.

War unnöthig, da, wie später angegeben werden wird, in allen untersuchten Gegenständen, Schwefelsäure gefunden wurde, die mit Strontianerde eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, also in den rohen Soolen, folglich auch nicht in den Salinenproducten vorkommen konnte.

6. Versuch auf Kalkerde.

Die Kalkerde fand sich sehr leicht in allen Soolen und Produkten schon dadurch, dafs in vielen Fällen beim Abdampfen der Solutionen Gyps ausgeschieden wurde, namentlich aber durch Präcipitation einer neutralen Lösung durch oxalsaures Ammoniak.

7. Versuch auf Talkerde.

Wurde, nachdem die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak bei mehrstündigem Stehenlassen der Flüssigkeit in mäßiger Wärme bis zum Klarwerden der Flüssigkeit ausgefällt und geschieden war, zur klaren Lösung phosphorsaures Natron und etwas Ammoniak gefügt, so entstand in allen Soolen und in den Lösungen aller zur Untersuchung bestimmten andern Produkte, früher oder später ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

8. Versuch auf Thonerde und Eisenoxyd.

Beide Stoffe werden sehr gut aus einer Auflösung in Salzsäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschufs, wo der gebil-

dete Salmiak die Talkerde aufgelöst erhält, niedergeschlagen. In manchen Fällen fanden sich beide Stoffe, auf welche bei der quantitativen Untersuchung stets Rücksicht genommen wurde, vor, in andern nicht.

9. Versuch auf Metalloxyde.

Weder Mangan- noch Zink- und Kupferoxyde konnten in irgend einer Soole oder einem Salinenprodukte, obgleich deren Auffindung in den kleinsten Mengen durch Schwefelwasserstoffammoniak sehr leicht ist, entdeckt werden.

10. Versuch auf Schwefelsäure.

Einige Tropfen einer Auflösung von Chlorbaryum in Wasser zu den mit Salzsäure angesäuerten Soolen und Laugen, so wie zu den Ueberschufs von Salzsäure haltenden Solutionen der übrigen Produkte gesetzt, gaben stets sehr merkliche Niederschläge von schwefelsaurem Baryt, so dafs dadurch die Anwesenheit von Schwefelsäure durchgängig nachgewiesen wurde.

11. Versuch auf schwefelichte Säure.

Obgleich es im Voraus unwahrscheinlich gefunden werden mußte, die Anwesenheit schwefelichtsaurer Salze in den Soolen zu vermuthen, so wurde doch zu den Soolen etwas Salzsäure und dann etwas krystallisirtes Zinnchlorür gesetzt, ohne dafs aber weder ein brauner Niederschlag, noch eine braune Färbung der Flüssigkeit, welche Reaction die Gegenwart von schweflichter Säure durch Bildung von Schwefelzinn anzeigt, entstanden wäre.

12. Versuch auf Salpetersäure.

Die durch Abdampfen ziemlich concentrirten rohen Soolen wurden mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure gemischt. Nachdem die sehr heifs gewordenen Flüssigkeiten erkaltet waren, fügte man frisch bereitete

sehr concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul nach und nach hinzu, ohne dafs jedoch eine dunkle Färbung der Solutionen bemerkt werden konnte, was auf gänzliche Abwesenheit von Salpetersäure hindeutet.

13. Versuch auf Kohlensäure.

Die rohen Soolen liefsen einen Gehalt an freier Kohlensäure schon dadurch erkennen, dafs sie blaue Pflanzenfarben schwach rötheten, und dafs beim Schütteln in Reagenzgläsern, bei aufgehobenem Daumen, eine schwache Kohlensäureentwicklung wargenommen wurde, wenn der Daumen den Verschluss des Glases aufhob. Auch Kalk- und Barytwasser verursachten eine Trübung in den Soolen.

Wurden die rohen Soolen kurze Zeit gekocht, so entstand eine sehr geringe Trübung der Flüssigkeit, die auf einen geringen Gehalt an doppelt kohlensauren Erden deutete; jedoch konnte eine durch die Waage bestimmbare Menge kohlensaurer Erden, nachdem die getrübbten Flüssigkeiten filtrirt worden waren, nicht immer erhalten werden.

Die Mutterlaugen zeigten sich nach den obigen Verfahrensarten meist frei von Kohlensäure.

In den festen Abfällen des Salinenbetriebes, namentlich im Dornstein, Salzschlamm und Pfannenstein war es sehr leicht, einen Kohlensäuregehalt nachzuweisen, da dieselben beim Uebergiessen mit einigen Tropfen Salzsäure sogleich ihre Kohlensäure durch Brausen verloren.

In vielen der gelieferten Kochsalzproben fanden sich geringe Mengen von Kohlensäure, gebunden an Erden, dadurch, dafs man die Salze in Wasser löste, den Rückstand filtrirte, und mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtete, wo bei Anwesenheit von Kohlensäure ein schwaches Brausen wahrnehmbar wurde.

14. Versuch auf Borsäure.

Sowohl die rohen Soolen, als auch die Mutterlaugen wurden Behufs Untersuchung auf Borsäure von ihrem Chlor-

gehalte durch salpetersaures Silberoxyd befreit. Das überschüssig zugesetzte Silbersalz wurde durch Entfernung des Silbers mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, alsdann die Flüssigkeiten zur Trockne gebracht, gegläht, mit Schwefelsäure versetzt, wieder zur Trockne abgeraucht und die freie Schwefelsäure durch Erhitzen ziemlich entfernt. Die so erhaltenen Salzmassen (schwefelsaure Verbindungen) wurden nun mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, in einem Platintiegel mit Alkohol übergossen; dieser angezündet und während des Abbrennens beständig umgerührt, liefs jedoch die der Borsäure eigene schöne grüne Färbung der Flamme nicht erscheinen, wovon man auf ihre Abwesenheit schliessen mufs.

15. Versuch auf Phosphorsäure.

Da die phosphorsauren Erden-Verbindungen im Wasser ziemlich unlöslich sind, so konnten nur geringe Quantitäten davon möglicherweise vorhanden sein. Da jedoch die rohen Soolen weder beim Abdampfen bis zur Trockne, und Wiederauflösen im Wasser einen Rückstand liefsen, der durch Befeuchtung mit Schwefelsäure und Anblasen mit der äufsern Löthrohrflamme die Reaction der Phosphorsäure (grüne Färbung der Flamme) zeigte, noch bei Uebersättigung derjenigen Flüssigkeit mit Ammoniak, welche nach Entfernung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum erhalten worden war, selbst wenn die Solutionen längere Zeit gut verkorkt stehen gelassen wurden, einen Niederschlag gaben, so mufste die gänzliche Abwesenheit von Phosphorsäure angenommen werden.

16. Versuch auf Kieselsäure.

Spuren hiervon wurden sowohl in den rohen Soolen, wie auch in einigen Salzen und den Abfällen dadurch erhalten, dafs man die salzigen Rückstände schwach glühte, mit etwas Salzsäure befeuchtete, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde

stehen liefs und sodann Wasser zufügte, wobei die Kiesel-
erde zurückblieb.

17. Versuch auf Chlor.

Wäre bei dem Bekanntsein der Hauptbestandtheile der
in Untersuchung begriffenen Gegenstände ganz unnöthig
gewesen, wenn man Behufs Entdeckung anderer Körper
nicht mitunter genöthigt gewesen wäre, das Chlor vorerst
wegzuschaffen.

18. Versuch auf Fluor.

Obgleich ein Fluorgehalt bei den Versuchen auf Phos-
phorsäure sich hätte ergeben müssen, wenn dieser Körper
anwesend war, so wurde doch ein directer Versuch auf
die Weise angestellt, dafs eine Parthie durch Verdunsten
von rohen Soolen erhaltenes Salz in einem Platintiegel mit
Schwefelsäure übergossen und bei aufgelegter mit Wachs
überzogene Glasplatte erhitzt wurde, während man die
Aufsenseite der Glasplatte durch Wasser kalt hielt, so dafs
das Wachs nicht schmelzen konnte. Nach Wegnahme des
Wachses, in welches mit einer Nadel Schriftzüge gemacht
worden waren, konnte nicht der geringste Angriff des
Glases an den Stellen, wo es durch die Schriftzüge der
Einwirkung der Dämpfe ausgesetzt war, entdeckt werden,
was bei Anwesenheit von ganz kleinen Mengen Fluor der
Fall gewesen sein würde.

19. Versuch auf Brom.

In den Mutterlaugen wurde eine sehr deutliche
Reaction auf Brom erhalten, während in den rohen Soo-
len dieselbe nur sehr undeutlich und in den übrigen Sa-
linenproducten gar kein positives Resultat zu erhalten war.
Das Verfahren zur Auffindung des Broms bestand in fol-
gendem. Zur Mutterlauge, die in einem Fläschchen mit
Glasstöpsel sich befand, wurde so viel Aether gesetzt, dafs

eine Schicht von $\frac{1}{4}$ Zoll Stärke entstand, worauf die Flüssigkeit umgeschüttelt wurde. Nachdem etwas frisch bereitetes ziemlich starkes Chlorwasser in einigen Tropfen zugesetzt und von Neuem bei aufgesetztem Stöpsel umgeschüttelt war, erschien der sich absondernde oben aufschwimmende Aether deutlich von Brom braun gefärbt. — Die concentrirt angewendeten rohen Soolen gaben auf diese Weise einen kaum etwas gelblich gefärbten Aether, der beinahe nicht verschieden von dem aussah, welchen man erhielt, wenn man den Versuch mit einer concentrirten Auflösung des zu untersuchenden Kochsalzes vornahm.

20. Versuch auf Jod.

Wie beim Brom zeigte sich ein deutlich erkennbarer Jodgehalt nur in der Mutterlauge der Saline Halle, während in den rohen Soolen die Resultate zweifelhaft waren. Man hat bisher angenommen, dafs da, wo sich Brom in den salinischen Wassern findet, kein Jod vorkomme und umgekehrt; um so interessanter ist es, diese Annahme widerlegen zu können, da das Vorkommen beider in einer und derselben Mutterlauge, wahrscheinlich, wenigstens den Reactionen nach, auch ungefähr in gleichen Quantitäten, unzweifelhaft nachgewiesen ist.

Jener Jodgehalt wurde auf folgende Weise gefunden: Eine Auflösung von Stärkemehl in heifsem Wasser (Kleister) wurde in geringer Menge zu der auf Jod zu untersuchenden neutralen Flüssigkeit gesetzt und mit einem Glasstabe eingerührt. In den so vorgerichteten Halle'schen Mutterlaugen entstand bei Zusatz von einigen Tropfen frischen starken Chlorwassers sogleich eine schöne blaue Färbung; wendete man statt des Chlorwassers einige Tropfen Salpetersäure an, so wurde die Färbung noch intensiver.

Da ungeachtet der so deutlichen Reactionen auf Brom und Jod, die Quantität dieser Stoffe dennoch so gering

war, dafs sie — was weiter unten bei den quantitativen Untersuchungen näher bemerkt werden wird — ihren Mengen nach nicht zu bestimmen waren, so nahm ich mir doch vor, am Schlusse der ganzen Arbeit über die Untersuchung der Soolen und Salinenproducte des ganzen Ober-Berg-Amts-Bezirks, eine besondere Untersuchung der Mutterlaugen, resp. auch der Roh- und Siedesoolen, in der Art auszuführen, dafs durch schnell anzustellende Reactionen gleich grosser Mengen Laugen und bei Anwendung gleich starker Mengen Aether, Chlorwasser, Stärkemehlaflösung oder Salpetersäure, durch die hervorgerufenen Färbungen nach ihren Intensitäten wenigstens bestimmt werden kann, wie die Mutterlauge der verschiedenen Salinen in Bezug auf den Gehalt an diesen interessanten Stoffen aufeinander folgen.

Am Schlusse dieser Abhandlung sollen anhangsweise die Ergebnisse solcher Versuche angefügt werden, da quantitativ bestimmbare Mengen von Brom sich nur ausnahmsweise in einer sehr concentrirten Absatz-Mutterlauge nachweisen liessen.

21. Versuch auf Schwefel.

Da bei Gegenwart von alkalischen Schwefelmetallen durch Behandlung der Solutionen mit salpetersäurem Silberoxyd bei kleinen Mengen eine braune Färbung, bei gröfsern eine braune oder schwarze Fällung von Schwefelsilber, entsteht, bei der Abscheidung des Chlors durch jenes Reagenz als Chlorsilber, sobald die Fällung an der dunkelsten Stelle des Zimmers vorgenommen wurde, aber der Niederschlag vollkommen weifs war, ergab sich daraus schon die Abwesenheit von Schwefel.

Nach Vorstehendem hätte man daher bei der quantitativen Analyse Rücksicht zu nehmen auf Bestimmung von Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Schwefelsäure, Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Chlor und kohlensauren

Erden. Außerdem war der Wassergehalt noch zu berücksichtigen.

II. Quantitative Untersuchung.

Obgleich der Gang der quantitativen Analyse der Hauptsache nach ein und derselbe bei allen zu untersuchenden Gegenständen war, so fanden doch bei einigen Operationen statt, welche bei andern wegfallen konnten, so daß es der leichtern Uebersicht wegen angemessen sein dürfte, bei der Beschreibung des Verfahrens die Flüssigkeiten von den festen Körpern zu sondern, und unter diesen wieder die Kochsalzproben für sich abzuhandeln. Alle Bestimmungen wurden übrigens doppelt, und wenn sich Differenzen fanden, mehrfach, bis zur Uebereinstimmung gemacht.

1. Quantitative Untersuchung der rohen Soolen und der Mutterlaugen.

a) Bestimmung der kohlensauren Erden.

Eine gewogene Menge der Soole, die übrigens stets in gut verschlossenen Gefäßen, wo sie vor Verdampfung geschützt war, aufbewahrt wurde, kam zum Abdampfen im Wasserbade bis beinahe zur Trockne. War das Abdampfen bei sehr gelinder Wärme vorgenommen und nicht zu weit getrieben, so löste sich gewöhnlich fast alles in Wasser, bis zu geringer Menge kohlensaurer Erden, auf; war jedoch das Eintrocknen etwas stärker erfolgt, so blieb ein etwas größerer Rückstand, der in Talkerde, aus zersetztem Chlormagnesium herrührend, zuweilen auch aus Gyps, bestand. Dieser Rückstand brauste mit Säuren entweder gar nicht, oder entwickelte, vorsichtig mit einem Säuretropfen in Berührung gebracht, nur spärlich einige Gasbläschen von entweichender Kohlensäure, in welchem Falle nur