

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

eine Spur von Kohlensäuren Erden anzugeben war; oder die Entwicklung von Kohlensäure war deutlicher.

In der Mutterlauge konnte jedoch solche fast gar nicht aufgefunden werden.

Blieb beim Abdampfen von Soolen ein in Wasser unlöslicher Rückstand, so wurde derselbe stets solange mit siedendem Wasser auf einem gewogenen Filtrum ausgewaschen, bis die durchzulaufende Flüssigkeit keine Salzhaut beim Verdampfen hinterliefs, der Gyps also entfernt war. Die nach dem Trocknen bei 100° C. gewogene Menge des Rückstandes löste man in sehr verdünnter Salpetersäure, bestimmte aus der Flüssigkeit den etwanigen Chlorgehalt der durch Zersetzung von Chlormagnesium ausgeschiedenen Talkerde, sowie die Talk- und Kalkerde selbst, und fand dadurch aus dem Verluste die entwichene Kohlensäure, welche man an die genannten Erden vertheilte.

b) Bestimmung der Kieselerde.

Durch Abdampfen einer gewogenen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeiten bis zur Trockne, durch gelindes Glühen der Salze, Befeuchten derselben mit etwas Salzsäure und halbstündiges Stehenlassen, sodann durch Behandlung mit Wasser und Filtration der zurückgebliebenen Kieselerde, Glühung und Wiegung wurde ihre Quantität ermittelt.

c) Bestimmung der Schwefelsäure.

Zu einer abgewogenen, mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit — gewöhnlich wurde hierzu die von der Kieselerde befreite Solution sub *b*. verwendet — fügte man eine Auflösung von Chlorbaryum in Wasser, brachte die Flüssigkeit fast zum Sieden, und filtrirte, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte und die Flüssigkeit klar darüber stand, die schwefelsaure Baryterde unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln ab. Aus

dem geglühten und gewogenen Niederschlage fand sich durch Berechnung leicht die Menge der Schwefelsäure.

d) Bestimmung des Chlors.

Eine abgewogene Quantität Flüssigkeit mit hinreichender Wassermenge verdünnt, durch etwas Salpetersäure angesäuert und hierauf mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, lieferte einen Niederschlag von Chlorsilber, der unter Klärung der Flüssigkeit sich nach mehreren Stunden Ruhe absetzte und dann abfiltrirt werden konnte. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er vollständig lufttrocken geworden war, so weit als möglich von dem Filtrum entfernt, letzteres auf dem Deckel eines Platintiegels bei gelinder Hitze verbrannt, der Rückstand mit dem Chlorsilber in einen tarirten Porcellantiegel gethan, und bedeckt mit dem Platintiegeldeckel, bis zum Einschmelzen des Chlorsilbers erhitzt.

Aus dem Gewichte des kalt gewordenen Chlorsilbers fand sich leicht durch Berechnung der Chlorgehalt der angewendeten Substanz.

Um jedoch den Versuch zur Bestimmung des vorhandenen Broms und Jods zu machen, würde folgende sehr sinnreiche, in der vierten Auflage von Rose's Handbuch der analytischen Chemie, von Berzelius angegebene Methode angewendet:

Da Brom und Jod zugleich mit dem Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Brom und Jodsilber gefällt werden, die Zusammensetzung dieser Verbindungen aber genau bekannt ist, so hat man zu untersuchen, wie viel Silber in dem Niederschlage von Chlor-, Brom-, und Jodsilber vorhanden ist. Indem man nach geschehener Wiegung der geschmolzenen Silberverbindung etwas Wasser in den Porcellantiegel gießt, dazu einen Tropfen Salzsäure und ein Stückchen Eisen oder Zink fügt, erlangt man, dafs nach

ohngefähr 24 Stunden die Chlorverbindung zersetzt und metallisches Silber gebildet worden ist.

Das Silber wird zerkrümelt und so lange, zuerst mit salzsaurem, zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht, bis durch Reagentien keine Spur Eisen oder Zink, je nachdem man zur Reduction das eine oder andere Metall angewendet hat, angezeigt wird. Durch Glühen und Wiegen des zurückgebliebenen Silbers erhält man direct seine Menge, und kann nun prüfen, ob der wirkliche Gehalt an Silber in der Chlorverbindung dem berechneten, wenn man es als Chlorsilber betrachtete, entspricht oder nicht. Da das Atomengewicht des Broms und Jods bedeutend größer, als das des Chlors ist, so findet man auf diese Weise sehr leicht schon einen kleinen Gehalt von Brom und Jod, es wird dann durch den Versuch weniger Silber erhalten, als die Berechnung nachweist. Durch Multiplication des Gewichtsunterschieds zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, oder von Chlor- und Jodsilber und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber (was man nun leicht durch Rechnung findet), mit der Zahl, die sich aus der Differenz des Atomengewichts des Broms oder Jods und dem Atomengewichte des Broms oder Jods und Chlors ergibt, erhält man die anwesenden Mengen von Brom oder Jod.

Weder nach dieser noch nach einer andern Methode, welche zu ganz ähnlichen Resultaten führt, der nämlich, eine gewogene Menge des geschmolzenen Chlor-Silbers einem Strome getrockneten Chlorgases in bis zum Schmelzen gesteigerter Temperatur auszusetzen, um durch Gewichts-differenz zu erfahren, ob und wie viel Brom oder Jod durch das Chlor ausgetrieben sei, konnte bis auf sehr geringe weiter unten angeführte Ausnahmen mit Sicherheit Brom oder Jod seiner Menge nach bestimmt werden; man mußte sich mit den schon früher angedeuteten Reactionserscheinungen begnügen, welche durch die Intensi-

tät gefärbter Aetherschichten unter einander vergleichbar werden.

Jedenfalls gelangte man nach Ausführung jener Versuche zu der Ueberzeugung, dafs Brom und Jod selbst in den Mutterlaugensalzen nur in sehr geringen Quantitäten auftritt.

e) Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyds.

Durch starke Ansäuerung einer gewogenen Menge Flüssigkeit mit Salzsäure und sehr schwache Uebersättigung mit kaustischem Ammoniak schied sich Thonerde und Eisenoxyd aus, die nach dem Glühen gewogen, und wenn die Quantitäten nicht zu unbedeutend waren, vorher auf die bekannte Weise durch Kali von einander getrennt wurden.

f) Bestimmung der Kalkerde.

Sobald die Abscheidung der Thonerde und des Eisenoxyds (nach e.) erfolgt war, schlug man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nieder, liefs die Flüssigkeit etwa 12 bis 16 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrirte, änderte die oxalsaure Kalkerde durch schwaches Glühen in kohlen-saure um und berechnete aus ihrem Gewichte den Gehalt an Kalkerde. Durch verschiedene Versuche wurden jedoch auf diese Weise, namentlich aus an Talkerde reichen Flüssigkeiten, wie die Mutterlaugen, sehr abweichende Resultate erlangt. Zur Controlle wiederholte man obige Methode unter Anwendung aller nur bekannten Vorsichtsmaafsregeln mehrfach, namentlich wendete man den möglichst kleinsten Ueberschufs von Ammoniak, dagegen eine sehr grofse Menge von Salmiak zur Auflöslicherhaltung der Talkerde an, ohne jedoch hinlängliche Uebereinstimmung der Resultate herbeiführen zu können. Andere Wege, namentlich die Fällung der Kalkerde, als Gyps durch Schwefelsäure und 30 bis 40 procentigen Weingeist; durch Ab-

dampfen zur Trockne, Zufügung von Schwefelsäure und Behandeln mit concentrirter Gypsauflösung Behufs Zurücklassung der schwefelsauren Kalkerde, führten eben so wenig zu richtigen Resultaten, indem durch ersteres Verfahren gewöhnlich zu wenig, durch letzteres meist zu viel Kalkerde gefunden wurde.

Nach vielen Versuchen mit einer bekannten Mischung von Talkerde- und Kalkerdesalzen ergab sich, dafs die Abscheidung der Kalkerde von der Talkerde mit grofser Genauigkeit durch oxalsaures Ammoniak allerdings zu erreichen war, und dafs diese Methode den andern bekannten weit vorzuziehen sei, nur bedingte sie eine Vorsichtsmaafsregel, die zur sichern Erreichung von Genauigkeit unerläfslich scheint. Im zweiten Bande von Rose's Handbuch der analytischen Chemie 4. Auflage S. 19. ist angegeben, dafs die Kalkerde nur langsam vollständig gefällt wird, und es wird daher angerathen, die Flüssigkeit erst nach 12stündigem ruhigem Stehenlassen an einem erwärmten Orte zu filtriren. Sobald man nur Kalkerde zu fällen und nicht von Talkerde zu trennen hat, mag diese Maafsregel sehr ihr Gutes haben, auch kann sie ohne Nachtheil bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Talkerde ohne weitem Einflufs sein. Sobald aber viel Talkerde vorhanden ist, fällt, schon nach 4 bis 5 Stunden, auch oxalsaure Talkerde mit aus, so dafs das Gewicht der Kalkerde um so gröfser ausfällt, je länger man mit dem Filtriren wartet, selbst ein sehr grofser Zusatz von Salmiak verhindert jene Mitausscheidung nicht. Gewöhnlich fängt eine mit oxalsaurem Ammoniak behandelte Flüssigkeit nach zwei-stündiger Ruhe und gelinder Erwärmung an, sich oben zu klären und den Niederschlag abzusetzen; sobald diefs bemerkt wird, ist es Zeit zu filtriren. Es läuft dann bei gehöriger Vorsicht die Flüssigkeit weder trübe durchs Filter, noch trübt sie sich in den ersten 2 bis 3 Stunden auch nur im Mindesten. Nach längerer Zeit bemerkt man

jedoch ein Ansetzen von krystallinischem Niederschlag an den Wänden und auf dem Boden des Glasgefäßes, der in dem Maasse als die Flüssigkeit länger steht, oder schneller, wenn ihr Volumen durch langsames Verdampfen abnimmt, sich vermehrt und nach der Filtration und starker Glühung als reine Talkerde ohne Kalkerde erweist.

Man kann auf diese Weise sehr gut durch fortgesetztes Abdampfen, wenn vorher die Kalkerde entfernt ist, so wie durch Filtration und starkes Glühen den größten Theil der Talkerde als solche, und den noch in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Rest als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmen.

Versuche mit reinen Kalksalzen haben mir das Resultat gegeben, dafs die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak in längstens 3 Stunden bei mäfsiger Erwärmung vollständig niedergeschlagen, gut filtrirt und daher mit ziemlicher Sicherheit bestimmt werden kann.

g) Bestimmung der Talkerde.

Aus der nach f. mit oxalsaurem Ammoniak behandelten Kalkerdefreien Flüssigkeit wurde bei Anwesenheit vieler Talkerde die meiste durch fortgesetztes Abdampfen der Flüssigkeit, Filtriren und Glühen, als reine Talkerde, der in der Auflösung verbliebene Rest aber aus den mit Wasser verdünnten Solutionen durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatze von Ammoniak und durch nach 12 bis 16stündiger Ruhe an einem mäfsig erwärmten Orte erfolgte Filtration, als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, die sich beim Glühen in phosphorsaure Talkerde umänderte, bestimmt und daraus der Gehalt an Talkerde mit Zurechnung der früher als solcher bestimmten berechnet.

War überhaupt in der zu untersuchenden Verbindung wenig Talkerde enthalten, so wurde die ganze Menge als phosphorsaure Talkerde bestimmt, wobei nur die Vorsicht, die Flüssigkeit längere Zeit, meist 12 Stunden und darüber,

ruhig stehen zu lassen, und das Aussüßen nicht zu lange fortzusetzen, damit das Aussüßwasser keine merkliche Auflösung bewirken konnte, noch zu beobachten war. Dem Aussüßwasser wurde stets etwas Ammoniak zugesetzt.

h) Bestimmung des Kali's.

Wenn auf dem sub c. angeführten Wege die Schwefelsäure abgeschieden und bestimmt war, so wurden die übrigbleibenden, aufser den Bestandtheilen der Verbindung noch überschüssig zugesetztes Chlorbaryum enthaltenden Flüssigkeiten, kochend mit kohlen saurem Natron behandelt, wodurch die Erden ausgefällt und durch Filtration beseitigt wurden. Um Wiederholungen möglichst zu vermeiden, wird die Angabe genügen, daß die Bestimmung des Kali's aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Platinchlorid und Weingeist, wie bei der qualitativen Untersuchung sub I., 1., beschrieben erfolgte, und daß das zurückgebliebene Kaliumplatinchlorid auf ein ganz kleines gewogenes Filtrum gebracht mit 50 Proc. Spiritus ausgesüßt, scharf getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte der Gehalt an Kali berechnet wurde.

Sehr häufig erschien das Kaliumplatinchlorid nicht ganz gleich von Farbe; daher pflegt man zur Controlle das getrocknete Doppelsalz im Platintiegel lange und sehr heftig zu glühen, mit salzsaurem Wasser wiederholt auszuwaschen und das rückständige Platinmetall zu wiegen, woraus das Kali berechnet werden konnte.

Hier dürfte der Ort sein, auf das angewendete Verfahren zur Ermittlung des Kaligehalts specieller einzugehen, und die dabei gemachten Erfahrungen zur Sprache zu bringen. Bei den Analysen der Salinenproducte von Halle, Dürrenberg und Kösen wurde zur Abscheidung des Kali's vom Natron eine solche Menge Platinchlorid zu den Chloralkalien gefügt, daß ein Ueberschuß vom Platinsalze vorhanden war, und nur einmal fast zur Trockne abge-

dampft. Zeigte sich die Auflösung des Chlornatriums in spirituöser Lösung gelbgefärbt, und deutete dies auf überschüssige Anwendung von Platinsalz, war überhaupt die Trennung des Kali vom Natron mit Sorgfalt und mit Beobachtung der in dem Handbuche von H. Rose angegebenen Vorsichtsmaafsregeln bewirkt worden, so wurde die erhaltene Menge Kaliumplatinchlorid als richtig angenommen und aus ihr das Kali berechnet. Controllproben zeigten jedoch, dafs in der Kalibestimmung oft Differenzen vorkamen, und so nahm man allgemein an, dafs die Kalibestimmung mit grofser Schärfe nicht geschehen könne. Nachdem Dr. Abich bei Gelegenheit von Feldspathuntersuchungen fand, und in Poggendorffs Annalen (2. Reihe 20. Band Jahrgang 1840 S. 125) mittheilte, dafs die Abscheidung des Kali's nur dann als vollständig bewirkt zu betrachten sei, wenn nach wiederholtem Verdampfen des in Ueberschufs mit Chlorplatin versetzten Chlornatrium im Wasserbade kein Niederschlag mehr wahrnehmbar ist, wurde zunächst bei den Stafsurther Analysen das von Abich vorgeschlagene Verfahren befolgt und seine Angabe auch, doch nur unter Befolgung gewisser Vorsichtsmaafsregeln richtig befunden. Abich schreibt nämlich ein mehrmaliges und so oft zu wiederholendes Abdampfen der alkoholischen Lösung, nöthigenfalls unter Zusatz neuen Fällungsmittels, vor, bis kein Ausscheiden von Kaliumplatinchlorid mehr warzunehmen ist. Diese Vorschrift erleidet Einschränkungen, es erzeugt sich nämlich, oft schon nach 3 bis 4maligem Eindampfen alkoholischer Lösungen durch die Einwirkung des Platinsalzes und der Salzsäure auf Weingeist eine schwarze Substanz, die das Gewicht des Niederschlags vermehrt. Sobald diese Erscheinung eintritt, mufs die weitere Analyse aufgegeben werden; war nun die Kalibestimmung noch nicht beendigt, so mufs man neue Mengen rohes Material einwiegen und analysiren, was mit grofsem Zeitverluste verbunden ist. Zur Aufklärung des Sachver-

hältnisses sind, nachdem durch zu sorgfältige Befolgung der Abich'schen Methode, namentlich durch zu oft wiederholtes und so lange fortgesetztes Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeiten ein viel zu hoher Kaligehalt in allen Stafsfurter Sool- Salz- und Abfälle-Proben gefunden worden war, was eine Wiederholung sämtlicher Kalibestimmungen zu Folge hatte, eine Reihe Versuche zu möglichst richtiger Kaliermittlung vorgenommen worden. Durch dieselben gelangte man zu der Ueberzeugung: *a)* dafs es nöthig sei, zu den Chloralkalien einen sehr grossen Ueberschufs an Fällungsmittel (Platinchlorid oder Natriumplatinchlorid) zuzusetzen, weil stets zu wenig Kali gefunden wird, wenn nicht ein sehr bedeutender Ueberschufs von Platinsalz angewendet ist, dafs also das deutlich gelb Gefärbtsein der überstehenden Flüssigkeit kein Zeichen von hinlänglich zugesetztem Fällungsmittel abgiebt; *b)* dafs bei Befolgung dieser ersten Vorsichtsmaafsregel, event. durch Zusatz von etwas neuem Fällungsmittel vor dem wiederholten Abdampfen eine einmalige Wiederholung des Verdampfens genügt, und dafs bei der dritten Procedur schon kein Rückstand an Kaliumplatinchlorid mehr bleibt, jedoch selbst bei grosser Uebersättigung durch einmaliges Abdampfen selten der ganze Kaligehalt unlöslich wird; *c)* dafs unter mancherlei Umständen, namentlich bei Anwendung etwas zu grosser Wärme und neutraler Solutionen, leicht nicht nur eine Zersetzung des Alkohols erfolgt, sondern auch basisches Platinchlorid niederfällt, das sich durch äufseres Ansehn fast nicht vom Kaliumplatinchlorid unterscheidet und dessen Gewicht vermehrt; *d)* dafs bei sehr mäfsiger Wärme (etwa 40—50°) und bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure, dieser Uebelstand nicht eintritt; dafs jedoch *e)* alle mögliche Sorgfalt und Aengstlichkeit nicht hinreicht, eine vollkommene Uebereinstimmung bei Wiederholungen, also absolute Richtigkeit der Kalibestimmungen zu erlangen.

Was vor dem Erscheinen des Abich'schen Verfahrens hier analysirt wurde, mußte bezüglich des Kaligehalts mit mißtrauischen Blicken betrachtet werden, daher sind auch die wichtigsten Proben, namentlich die rohen und Siedesoolen, so wie die an Kali reichsten Siedeabfälle der Salinen Halle, Dürrenberg und Kösen von Neuem auf Kali geprüft und berichtet worden.

i) Bestimmung des Natrons.

Nachdem die gefundenen Säuren, so wie das ermittelte Gewicht des Chlors an die Basen nach den bekannten Mischungsgewichten der Salze vertheilt war, ergab die übrig bleibende Menge freies Chlor, der das zur Bildung von Chlornatrium nöthige Natron ebenfalls zugetheilt wurde. Es konnte dieses Verfahren um so unbedenklicher angewendet werden, da die Ermittlung der festen Bestandtheile in den mehrsten Fällen durch Controllversuche bestätigt worden war und die Bestimmung der meisten in den untersuchten Verbindungen enthaltenen Körper, namentlich der Säuren, mit großer Schärfe möglich ist, während die directe Bestimmung des Natrons, wenn es mit Kali und Talkerde zusammen vorkommt, große Schwierigkeiten darbietet und daher auf letztere Weise nicht ganz unbedeutende Fehler und Differenzen würden entstanden sein.

k) Bestimmung des Wassers.

Die Schwierigkeiten durch Abdampfen der Soolen und Laugen zur Trockne, durch Wiegen des Rückstandes und Subtraction dieses Gewichts von dem angewendeten, den Wassergehalt genau zu finden, werden das Verfahren entschuldigen, welches zur Bestimmung des Wassers eingeschlagen wurde; man subtrahirte nämlich die durch die Analyse gefundenen Bestandtheile oder vielmehr die durch Berechnung aus jenem ermittelten Salze von 100 und erhielt durch die Differenz den Gehalt an Wasser.

Bekanntlich zersetzt sich das so reichlich in den Soolen und Salinenproducten vorkommende Chlormagnesium sehr leicht, so dafs man nicht weifs, wo der Punkt der völligen Austrocknung der beim Abdampfen von Laugen zurückbleibenden Salzmassen liegt. Erhitzt man nicht stark genug, so bleibt Wasser zurück, erhitzt man zu stark, so entweicht neben Wasser auch Chlor. Blicke beim stärkern Erhitzen bis zur vollständigen Verjagung des Wassers nur reine Talkerde zurück, so könnte man ihr Gewicht bestimmen, den Verlust an Chlor berechnen und von dem ganzen Verluste abziehen, woraus sich die Menge des Wassers ergeben würde. Da aber das Zurückbleibende nicht reine Talkerde, sondern eine noch mit Chlor gemengte, aber unlöslich gewordene Talkerde ist, so würde es schwierig und umständlich sein, auf diese Art den Wassergehalt richtig zu ermitteln.

1) Bestimmung der organischen Substanz.

Wenn in den Soolen etwas organische Substanz vorhanden war, so wurde gewöhnlich beim Abdampfen ein Theil unlöslich, der Rest löste sich aber wieder auf, wenn das zurückgebliebene Salz mit Wasser behandelt wurde. Letztere Menge zu bestimmen, erschien sehr schwierig, man vernachlässigte sie und führte sie in der Rechnung mit unter dem Wasser auf, die unlöslich gewordenen Quantitäten suchte man mit der Kieselerde etc. auf gewogenen Filtern zu wiegen und durch Verbrennen derselben von der Kieselerde zu trennen.

2. Quantitative Untersuchung der festen Siedeabfälle.

a) Bestimmung der Kohlensäure und kohlensauen Erden.

Die lufttrocken gemachten Abfälle, Dornstein, Salzschlamm, Pfannenstein etc. liefsen sich durch längere Behandlung mit Wasser in 2 Theile zerlegen, in eine Flüs-

sigkeit, welche sämmtliche Chlorverbindungen und sämmtliche schwefelsaure Salze, eine gröfsere oder geringere Menge schwefelsaure Kalkerde ausgenommen, die sich nicht durch Wasser vollständig auflösen lassen wollte, enthielt, und in einen Rückstand, der aus kohlsauren Erden, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und mitunter noch etwas schwefelsaurer Kalkerde bestand; diesen Rückstand will ich α , die Flüssigkeit β nennen.

Nachdem das Gewicht des vom Wasser unaufgelösten, stark geblühten Rückstandes ermittelt worden war, wurde die Auflösung desselben zuerst mit salzsaurem Wasser, dann mit vielem reinem Wasser bis auf etwas rückständig bleibende Kieselerde, die abfiltrirt und gewogen wurde, bewirkt, auch durch weitere Analyse nach den obigen Methoden, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, und nach geschehener Wegschaffung des überschüssig angewendeten Baryts durch Schwefelsäure, das Eisenoxyd mit der Thonerde durch Ammoniak, die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und die Talkerde durch phosphorsaures Natron bestimmt. Es liefs sich nun berechnen, wie viel schwefelsaure Kalkerde anwesend gewesen war, so wie man durch den Verlust die Menge der Kohlensäure erfuhr. Die Quantität der gefundenen schwefelsauren Kalkerde, des Eisenoxyds und der Kieselerde zusammengenommen und von dem Gewicht des ganzen Rückstandes abgezogen, liefs das Gewicht der kohlsauren Kalkerde und der Talkerde (die nämlich durch Glühen ihre Kohlensäure verloren hatte) übrig. Zog man von diesem Gewichte die Menge der gefundenen Talkerde ab, so erhielt man die Quantität der kohlsauren Kalkerde, berechnete man wie viel die gefundene Talkerde Kohlensäure zur Bildung von einfach kohlsaurer Talkerde brauchte, so erfuhr man die Menge der durch Glühen entwichenen, so wie durch Addition der in der Kalkerde enthaltenen, die Summe der Kohlensäure.

War auf diese Weise bekannt geworden, wie viel

Talkerde als kohlen-saure Talkerde der Rückstand α enthielt, so konnte man sich durch einen Controllversuch auf andere Weise von der Richtigkeit leichter überzeugen. Eine bekannte Menge geglühter Rückstand α , aus einer gewogenen Menge des Salinenproducts erhalten, wurde mit Schwefelsäure versetzt und stark geglüht; dadurch erfolgte eine Gewichtszunahme, die aus Schwefelsäure bestand. Sättigte man die bekannte Menge der Talkerde mit Schwefelsäure und zog die hierzu aufgegangene von dem ganzen Zuwachs an Schwefelsäure ab, so erhielt man diejenige Menge Schwefelsäure, welche die Kohlensäure aus der kohlen-sauren Talkerde ausgetrieben und sich mit der Talkerde verbunden hatte. Aus diesen Resultaten ergab sich durch Berechnung die ganze Menge ursprünglich vorhanden gewesener kohlen-saurer Talk- und Talkerde.

Beide Bestimmungen der Kohlensäure beruhten jedoch auf einer Verlustberechnung und es wurde daher zu noch mehrer Sicherheit häufig und zwar dann noch die Ermittlung der Kohlensäure auf directem Wege vorgenommen, wenn deren Menge nicht ganz unbedeutend war. Eine graduirte (in Kubikcentimeter getheilte) Glasröhre wurde mit Quecksilber gefüllt und unter Quecksilber umgekehrt. In selbige liefs man eine gewogene in Papier gewickelte Menge der trocknen zu untersuchenden Substanz steigen, beobachtete die dabei mit eingetretene Luftmenge und brachte hierauf eine kleine Menge Salzsäure, in welcher vorher etwas kohlen-saures Natron zur Sättigung der Flüssigkeit mit Kohlensäure aufgelöst worden war, hinzu. Augenblicklich trat eine Kohlensäureentwicklung ein, die das Quecksilber zurückdrückte. Nach Verlauf einer halben Stunde schon konnte eine Zunahme von Kohlensäure weder durch den Stand des Quecksilbers, noch durch Gasbläschen bemerkt, folglich die Messung der Kohlensäure, wobei der Stand des Quecksilbers in und aufser der Röhre in ein Niveau, das Gas also unter den gewöhnlichen Luft-

druck gebracht wurde, vorgenommen werden. Aus dem gemessenen Volumen Kohlensäuregas (die früher zuge-tretene Luft in Abzug gebracht) war die Menge der festen Kohlensäure leicht zu ermitteln.

b) Bestimmung der übrigen Säuren und Basen.

Wie schon unter a. bemerkt, erhielt man durch Wasser einen Rückstand α und eine Flüssigkeit β . War die Zusammensetzung des Rückstandes α nach dem so eben kurz angedeuteten Verfahren ermittelt, so wurde aus der Flüssigkeit β zuerst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt. Nach Wegschaffung des Silbers aus dem im Ueberschufs angewendeten Silbersalze durch Salzsäure ermittelte man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und addirte die gefundene Menge Schwefelsäure zu der des Rückstandes α . War mit Schwefelsäure die zu viel angewendete Baryterde entfernt, dann wurde die Flüssigkeit weiter, wie oben umständlich angegeben, auf Kalkerde und Talkerde untersucht, und die gefundenen Mengen addirte man zu denen des Rückstandes.

Die Bestimmung des Kali's erfolgte aus einer besondern Quantität, die man zunächst glühte, dann sogleich mit Salzsäure und hierauf mit Wasser behandelte. Der gebliebene Rückstand konnte entfernt, die Flüssigkeit aber nach geschehener Wegschaffung der Schwefelsäure und Erden, wie oben angegeben, weiter auf Kali behandelt werden.

In den meisten Fällen und zwar aus solchen Salinenproducten, welche — wie namentlich die Dornsteine — nur wenig Natron und Kali führen, konnte ersteres durchaus nicht aus dem Verluste ermittelt, sondern mußte direct bestimmt werden.

Bei Aufführung der Analysenresultate ist stets angegeben, ob das Natron durch Sättigung der Säuren oder durch directe Ermittlung gefunden wurde. Im letztern

Falle konnte nur der Weg verfolgt werden, dass man die Lösung des Products in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak von Eisenoxyd, Thonerde und Kalkerde befreite, die Flüssigkeit abdampfte, die Ammoniaksalze durch Glühen verjagte, Schwefelsäure zufügte, den Ueberschuss durch Glühen entfernte, darauf aus den gewogenen schwefelsauren Salzen die Schwefelsäure mit essigsauerm Baryt bestimmte, die übrigen essigsauen Salze, so wie den Ueberschuss von essigsauerm Baryt durch Hitze zerstörte, so kohlen-saure Alkalien, Baryt- und Talkerde bildete, erstere durch heisses Wasser extrahirte und durch Abdampfen ihre Menge ermittelte, dann in Chloralkalien verwandelte und endlich das Kali abschied, letztere aber durch Schwefelsäure zerlegte und die Talkerde als schwefelsaure bestimmte.

c) Bestimmung des Wassergehalts.

Die Dornsteine wie die Abfälle bei der Versiedung hielten nur selten Chlormagnesium und wenn dies der Fall war, sehr wenig. Daher konnte der Wassergehalt in der Regel durch Glühen unter Abzug der aus kohlen-saurer Talkerde entweichenden Kohlensäure bestimmt werden; in einzelnen Fällen wurde jedoch bei sich zeigender Zersetzung von Chlormagnesium das fortgegangene Chlor durch Bestimmung des ganzen Chlors aus der ungeglühten, so wie aus der geglühten Probe, also aus der Differenz beider Bestimmungen ermittelt und in Abzug gebracht. Manche der Proben konnten bei bestimmter Temperatur (in der Regel bei 75—80° R.) getrocknet, manche aber auch nur nach dem Glühen zur Analyse eingewogen werden.

Die zur Analyse nöthigen Mengen wurden übrigens unter allen Umständen fast gleichzeitig, rasch hinter einander und mit möglichster Vorsicht zur Vermeidung ungleichen Trockenheitszustandes eingewogen.

3. Quantitative Untersuchung der Kochsalzproben.

a) Bestimmung der Basen und Säuren.

Sobald die nöthigen Mengen von Kochsalz, so wie auch von Salzstein, der wie das Kochsalz behandelt werden konnte, abgewogen und in Wasser gelöst worden waren, hatte man Flüssigkeiten erlangt, die nun wie rohe Soolen auf ihre Bestandtheile untersucht werden konnten, so dafs daher in dieser Beziehung auf das Verfahren sub 1. a. bis i. hingewiesen werden kann. Es dürfte hierbei nur zu bemerken sein, dafs diejenigen Salzquantitäten, aus welchen das Chlor bestimmt wurde, nicht, wohl aber die, aus welchen Kieselerde und Kali bestimmt werden sollten, vor ihrer Auflösung in Wasser geglüht wurden, und dafs sich die Quantität der kohlensauren Erden dadurch bestimmen liefs, dafs der bei Behandlung ungeglühter Salze mit Wasser bleibende Rückstand filtrirt, sehr schwach geglüht, gewogen und von seinem Gewichte die auch durch Salzsäure nicht wegzuschaffende Kieselerde abgezogen wurde. Man fand in den Salzen stets nur sehr geringe Mengen kohlensaure Erden, welche einer weitem Trennung in Kalkerde und Talkerde nicht unterworfen werden konnten. Aus dem Umstande, dafs der ungeglühte Rückstand deutlicher Kohlensäure bei Zusatz von Säure entwickelte als der geglühte, entnahm man das Resultat, dafs die grösste Menge aus kohlensaurer Talkerde bestehen möchte.

b) Bestimmung des Wassers.

Die ganze Menge des in den Kochsalzproben, in dem Zustande wie sie angeliefert und in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden waren, enthaltenen Wassers konnte sehr gut durch Glühen abgewogener Salzmen-

gen gefunden werden. Es zersetzte sich zwar eine geringe Menge Chlormagnesium, so daß bei Behandlung mit Wasser $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Procent Talkerde ungelöst zurückblieb, indessen war es nicht schwer, unter Berücksichtigung des bekannten Kieselerde- und kohlsauren Erden-Gehaltes des betreffenden Salzes die Menge der zurückgebliebenen Talkerde, und mithin die Quantität des zersetzten Chlormagnesiums zu finden. Die entwichene Menge Chlor subtrahirte man von dem erhaltenen Glühverluste, und fand dadurch die Menge des entwichenen Wassers. Zahlreiche Controllversuche bewiesen die Statthaftigkeit jenes Verfahrens.

Der Wunsch, zu erfahren, wie viel von dem ganzen Wassergehalte auf anhängende Feuchtigkeit (hygroscopisches Wasser), wie viel auf in den Lamellen der Krystalle enthaltenes Verknisterungswasser, und wie viel auf chemisch gebundenes Wasser zu rechnen sei, veranlafte einige Versuche darüber, und führte zur Anwendung des von Liebig vorgeschlagenen Entwässerungsapparates.

In demselben behandelte man die Salze, ohne sie auf zureiben, so lange bei der Temperatur des siedenden Wassers, bis keine Wasserausscheidung mehr wahrnehmbar war. Später wendete man statt des Liebig'schen einen metallenen einfachern Apparat zur Austrocknung an, der mit einem Thermometer zur Anwendung beliebiger Temperatur versehen ist. In diesen Apparaten wurden sämtliche Kochsalzproben von anhängender Feuchtigkeit befreit, die dadurch erlangten Resultate sollten bei Berechnung der Analysen als hygroscopisches Wasser aufgeführt werden.

Nahm man diese Resultate als richtig an, so mußte natürlich die Differenz zwischen dem ganzen und dem durch jenen Apparat gefundenen Wassergehalte aus che-

misch gebundenem und Decrepitationswasser bestehen, das chemisch gebundene Wasser konnte — vorausgesetzt, daß die Anordnung der Salze in der Wirklichkeit so statt findet, wie hier angenommen wurde — durch Rechnung gefunden werden, und es war somit auch die Quantität des Decrepitationswassers bestimmt.

Von den gefundenen Salzen sind wasserhaltig 1) schwefelsaure Kalkerde, 100 Theile bilden mit 26,26 Theilen Wasser Gyps; 2) schwefelsaure Talkerde, hält 50,9 Procent = 7 Atome Krystallwasser, daher nehmen 100 Theile wasserfreies Salz $103\frac{2}{3}$ Theile Wasser auf; 3) Chlorcalcium, hält 49,12 Procent = 6 Atome Wasser, und bildet damit salzsauren Kalk, nimmt also auf 100 Theile = 96,54 Theile Wasser auf, und 4) Chlormagnesium, hält 39,43 Proc. = 5 Atome Wasser und bildet damit salzsauren Talk, nimmt also auf 100 Theile = 65,1 Theile Wasser auf. Die übrigen in Kochsalzen vorkommenden Chlormetalle halten kein Wasser.

Nach diesen Zahlen versuchte man den Analysenresultaten jeder Kochsalzprobe eine Vertheilung des Wassergehaltes anzuhängen, die aber auf Voraussetzungen beruht, welche nicht unverwerflich sein möchten und hier nicht mitgetheilt ist.

Wenn das Kochsalz aus dem Entwässerungsapparate genommen, also von der anhängenden äußern Feuchtigkeit befreit war, so knisterte es beim Erhitzen über einer kleinen Spiritusflamme, wie vorauszusehen war, eben so stark als im rohen Zustande, da das Knistern nichts als ein durch die Dämpfe des mechanisch eingeschlossenen wie chemisch gebundenen Wassers bewirktes Zerspringen der Salzkryrstalle ist.

Die Idee, das Decrepitationswasser ebenfalls direct zu bestimmen, führte zu einem Versuche, bei welchem das Salz zerrieben, und in Pulver verwandelt wurde. In die-

sem Zustande hoffte ich das Decreptionswasser, das sonst erst durch stärkere Erhitzung in Dampf verwandelt und aus dem Innern der Krystalle vertrieben werden zu können schien, blos zu legen und zugleich mit dem hygroskopischen Wasser zu bestimmen. Indessen ergab sich, dafs auf diese Weise nicht nur jene Menge, sondern nach Umständen mehr oder weniger von dem in Folge obiger Berechnung gefundenen chemisch gebundenen Wasser mit fortgegangen war, obgleich natürlich das so erhaltene Salz beim stärkern Erhitzen immer noch knisterte. Dieser Versuch beweist, dafs beim Abtrocknen im Wasserbade nicht nur mechanisch anhängende Feuchtigkeit, sondern auch etwas von dem gebundenen Wasser der Salze mit fortgeht, dafs also zwar die ganze Menge des Wassers richtig ist, aber die Vertheilung desselben in hygroskopisches, Decreptions- und gebundenes Wasser nicht richtig sein kann.

Dazu kommt die Unsicherheit des Feuchtigkeitszustandes zwischen 2 Proben eines und desselben Materials, je nachdem die Salzkristalle kleiner oder gröfser, ausgebildeter oder körniger sind, also verschiedene Mengen eingeschlossene Mutterlauge führen, deren Salze von anderer Zusammensetzung als das Kochsalz, gewöhnlich viel wasserreicher, sogar oft zerfliefslich sind.

Schliesslich mufs ich noch einer Vorsichtsmaafsregel gedenken, welche bei der Analyse von Salzlösungen anzuwenden ist, nämlich das tüchtige Umschütteln der zu untersuchenden Flüssigkeit vor dem Einwiegen. Es ist nämlich bei den Halleschen rohen Soolen der Fall vorgekommen, dafs aus den Flaschen oben weg genommene und analysirte gegen umgeschüttelte Flüssigkeit statt 8,4 nur 8,0 Procent; statt 18,87 sogar nur 16,46 Procent feste Bestandtheile erhalten wurden, woraus hervorgeht, dafs nach längerer Ruhe, vielleicht besonders bei Erkältung

(die Soolen hatten während eines harten Winters ruhig in einem kalten Gewölbe gestanden) der Salzgehalt in Flüssigkeiten sich senken kann, dafs also die untern Schichten mehr Salz führen als die obern. Bei sehr concentrirten Mutterlaugen ist diese Thatsache oft bemerkt worden, das sich ausscheidende Salz ist aber anders zusammengesetzt als das gelöste, oft scheidet sich fast reines Kochsalz ab. Wahrscheinlich rührt diese Erscheinung davon her, dafs Kochsalz in Lösungen anderer Salze nicht für jede Temperatur gleich löslich ist, dafs daher bei Wärmeabnahme eine Ausscheidung erfolgt.

Der Controlle wegen, um ein Anhalten für die Richtigkeit der durch die chemischen Operationen abgeschiedenen und zu Salzen vereinigten Stoffe zu haben, suchte man die Menge der festen Bestandtheile aus jeder Soole noch besonders zu bestimmen. Da das blofse Abdampfen der Soolen u. s. w. und das Glühen der Salze, namentlich bei den an Chlormagnesium reichen Mutterlaugen durchaus kein brauchbares Mittel zu Bestimmung der festen Bestandtheile abgab, so wurde folgendes Verfabren befolgt: Das Gewicht der geglühten Salze einer bekannten Menge Flüssigkeit wurde notirt, die Salze behandelte man hierauf mit heifsem Wasser, filtrirte den unlöslichen Rückstand, glühte ihn stark und wog ihn. Alsdann erfolgte die Auflösung desselben in Schwefelsäure; nachdem die freie Schwefelsäure verjagt, und das schwefelsaure Salz ebenfalls geglüht und gewogen war, konnte, da sich bei einiger Vorsicht nie ein Gehalt von andern schwefelsauren Salzen, auch keine schwefelsaure Talkerde zeigte, vielmehr die Verbindung nur als schwefelsaure Talkerde erkannt wurde, leicht die Menge der Talkerde gefunden werden. Durch weitere Berechnung liefs sich, mit Berücksichtigung der frühern Gewichte, die entsprechende Menge Chlormagnesium, und folglich auch diejenige Menge Chlor finden, welche beim

Glühen des Salzes verloren gegangen war. Rechnet man die letztere zu dem Gewichte der Salze, so erhielt man die ganze Menge der trocknen festen Bestandtheile, die in den untersuchten Flüssigkeiten enthalten waren. Diese Methode, obgleich sie etwas umständlich war, gab doch recht brauchbare Resultate, da die Differenz gegen die Analyse immer nur sehr unbedeutend gefunden wurde.

III. Bemerkungen über die Vertheilung der Basen und Säuren zu Salzen.

Es herrscht in der Vertheilung der Basen und Säuren bei Analysen von solchen Salzgemischen, die im Wasser lösliche Verbindungen eingehen, auch wenn sie sich gegenseitig zersetzen müssen, das Produkt der Zersetzung aber im Wasser aufgelöst bleibt, eine große Willkür. Einige führen bei Angabe der Analysenresultate die Salze so auf, wie sie bei der Analyse erhalten waren; diese Anordnung ist nicht haltbar, theils weil sie kein gutes Zeichen von der Zuverlässigkeit der Analyse ist, da man bei solcher Annahme die Anwendung eines unsichern Verfahrens bei der Untersuchung voraussetzen muß, auch bei beliebiger Abänderung des Ganges derselben zu verschiedenen Resultaten gelangen wird. Andere vertheilen die stärksten Basen an die stärksten Säuren; eine solche Anordnung läßt sich zwar in den Auflösungen unter gewissen Umständen rechtfertigen, wie die Ausscheidung von Glaubersalz aus Lösungen von Schwefelsäure, Natron, Talkerde und Chlor in Wasser bei Erkältung beweist; aber unwahrscheinlich und für die Praxis ganz unbequem, auch den Erscheinungen beim Abdampfen der Soolen, also in höhern Temperaturen widersprechend ist sie, wo aus Lösungen der oben angeführten Stoffe nun kein Glaubersalz, sondern Kochsalz ausgeschieden wird. Nach dieser Ansicht dürfte