

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

man die Schwefelsäure nicht an die Kalkerde, sondern müfste sie zunächst an das Kali und Natron binden, auch die gröfste Menge Kalkerde als Chlorcalcium annehmen, wogegen schon beim langsamsten Verdampfen an der Luft die erste Ausscheidung in Gyps besteht. Wenn daher, wie dies häufig vorkommt, in Mineralwässern schwefelsaures Natron neben Chlorcalcium und Chlormagnesium angenommen wird, so erscheint eine solche Annahme unwahrscheinlich, weil nach unsern Erfahrungen diese Salze sich selbst in verdünnten Auflösungen zersetzen müssen. Es erzeugt sich durch freiwillige Verdunstung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueber- schusse gegen Talkerde und Chlor vorhanden sind.

Mit Gewifsheit kann man nicht darüber urtheilen, wie die Bestandtheile im Wasser löslicher verschiedener Salze in solchen Solutionen verbunden sind. Alle Erfahrungen deuten darauf hin, dafs sowohl mit der Ueberhandnahme irgend eines Bestandtheils oder eines Salzes, noch mehr aber durch die Temperatur grofse Veränderungen in der Gruppierung hervorgerufen werden. Bei Frostkälte wird diese Gruppierung eine andere, als bei mittlerer Lufttemperatur, bei dieser eine andere gegen den Siedepunkt der Flüssigkeit sein. Mit Sicherheit ist ferner anzunehmen, dafs aufser dem Grade der Löslichkeit für eine bestimmte Temperatur in manchen Fällen auch andere Umstände von Einfluss sind. So z. B. ist der Umstand zu berücksichtigen, dafs man Gemenge von mehren verschiedenen Salzen, wenn man solche in Wasser löst, nicht mehr als Lösungen in Wasser betrachten und die Erfahrungen auf sie anwenden darf, welche man beim Experimentiren mit Lösungen jedes einzelnen Salzes machte. Man mufs ja nun in Betracht ziehen, dafs das eine Salz in der wässrigen Lösung eines andern oder, noch complicirter, verschiedene Salze in den Lösungen anderer Salze nicht mehr in

reinem Wasser gelöst sind. Man wird zugeben müssen, daß hierbei Einflüsse vorkommen können, die von Erheblichkeit sind, Einflüsse, die wir nicht einmal unter dem einfachern Sachverhältnisse bei der Auflösung eines Salzes in der wässrigen Lösung eines andern kennen, noch weniger zu bestimmen vermögen, wie auf solche Verhältnisse Temperaturveränderungen wirken. Möglich, daß man durch gute Analysen künftig diese Einflüsse wenigstens zum Theil kennen lernt, möglich auch, daß sogar durch eine so große Reihe mit einander zusammenhängender Untersuchungen von Salinenproducten, wenn man die durch den Salinenbetrieb ausgeschiedenen festen Körper und Mutterlaugen aller Salinen ihrer Zusammensetzung nach vergleicht, Folgerungen für diesen Zweck zu ziehen sind.

Ferner darf man nicht unbeachtet lassen, daß sich in Salzlösungen von gleicher oder ungleicher Löslichkeit in Wasser Doppelsalze bilden werden, welche wieder, je nach der Temperatur und der Art der Salzlösung, besondern Gesetzen folgen. Man braucht nur an 2 Doppelsalze, den Alaun, und die Doppelsalze von Talkerde, Natron und Kali, zu erinnern. Jedoch müssen wir bei der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse hiervon ganz absehen.

Während man die Zusammensetzung der Salze in den Soolen bei der Brunnen- oder mittlerer Lufttemperatur (auf den Salinen  $15^{\circ}$  R.) zu ermitteln trachten muß, ist es wichtig zu erfahren, welche Salze in den Mutterlaugen in ihrem siedenden Zustande bestehen und welche in ihrem erkalteten; ferner: welche Salze sich während der Siedung nach und nach ausscheiden, also welche Salze in den Siedeabfällen wirklich vorkommen etc.

Unter diesen Umständen, da nach irgend einem Principe doch verfahren werden muß, so wie dem Zwecke der Analysen und der Natur der salinischen Wasser und Pro-

ducte gemäß, dürfte die Annahme am wahrscheinlichsten sein, daß die Salze so neben einander bestehen, wie sie durch Verdampfung des Wassers sich ausscheiden, wobei angenommen wird, daß in ihren Lösungen die Salze als einfache Salze und nicht als Doppelsalze oder andere Verbindungen auftreten. Das Salz, welches am wenigsten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus.

Wir folgen hierbei den Ansichten des Herrn Professor H. Rose und verweisen auf die S. 638—640 seines vortrefflichen Handbuchs der analytischen Chemie, II. Bd. 4. Auflage, beigebrachten Gründe und Beispiele.

In den Lehrbüchern der Chemie finden sich Angaben, wie viel Theile dieses oder jenes Salzes ein Theil Wasser bei 0° und 100° C. zu lösen vermag; ich legte bei der Berechnung der durch die Analyse gefundenen Bestandtheile zu Salzen die letztern Zahlen zu Grunde, weil ich sie für den vorliegenden Zweck geeigneter hielt. Später fand sich, daß jene Berechnung auch noch für die Temperatur von 15° R. paßt.

Es fand sich jedoch Veranlassung, bei der Berechnung zu Salzen auch andern Vorstellungsarten zu folgen und denjenigen einen Ueberblick zu gewähren, welche unserm Principe nicht das Wort reden mögen, und so entstand die so langwierige und mühsame Umrechnung nach 3, streng genommen 4 Vorstellungsarten.

Grundlagen hierzu sind die Löslichkeitsverhältnisse der möglicherweise vorkommenden Salze in Wasser.

Nach Berzelius Lehrbuch 3. Auflage lösen:

100 Theile Wasser bei 0° = 29,2 Chlorkalium und für jeden Thermometergrad = 0,2738 mehr,

dito Wasser bei 0° = 8,36 schwefelsaures Kali und für jeden Thermometergrad = 0,1741 mehr,

100 Theile Wasser bei + 14°6	=	36 Kochsalz*)
	+ 60°	= 37 -
	+ 109,7°	= 40,38 - (Siedepunkt)
dito Wasser bei 0°	=	12 schwefelsaures Natron †)
	- + 18°	= 48 - -
	- + 25°	= 100 - -
	- + 32°	= 270 - -
	- + 33°	= 322 - -
	- + 50°	= 262 und unter Absetzung

wasserfreien Salzes um so weniger.

1 Theil Gyps löst sich in 461 Theilen Wasser;

1 Theil wasserhaltiges Chlormagnesium (salzsaure Talkerde) braucht zur Auflösung 0,273 kochendes und 0,658 kaltes Wasser;

100 Theile Wasser bei 0° lösen = 25,76 krystallisirte schwefelsaure Talkerde und für jeden Thermometergrad darüber = 0,478 mehr.

Hiernach würde die Rechnung geben, dafs bei 100° C. (dem Siedepunkte des Wassers) die Salze in Bezug auf ihre Löslichkeit in siedendem Wasser folgende Reihe bildeten :

- a) Gyps in 100 Th. siedendem Wasser mit 0,4 Th. löslich
- b) schwefelsaures Kali - - 25,8 - -
- c) schwefelsaure Talkerde (wasserfreie) - 36,1 - -
- d) Chlornatrium - - 37—40 - -
- e) Chlorkalium - - 56,6 - -
- f) schwefelsaures Natron (wasserfrei) - 107,8 - ††)
- g) Chlormagnesium (desgl.) - 221,9 - -
- h) Chlorcalcium, wohl noch leichter zerfliefslich (die Zahlenangaben mangeln hier).

\*) nach Fuchs 37 Theile.

†) 10fach gewässertes.

††) unter der Annahme, dafs die Löslichkeitsverhältnisse zwischen 50 und 100° C. dieselben sind, wie zwischen 33 und 50°, was

Für 0° Temperatur würde die Reihe folgende sein:

a) Gyps in 100 Th. kaltem Wasser	mit	0,4 Th. löslich
b) schwefelsaures Natron (wasserfreies)	-	5,3 - -
c) schwefelsaures Kali	-	8,4 - -
d) schwefelsaure Talkerde (wasserfrei)	-	12,6 - -
e) Chlorkalium	-	29,2 - -
f) Chlornatrium	-	36—37 - -
g) Chlormagnesium (wasserfreies)	-	92,1 - -
h) Chlorcalcium.		

Für 15° R. Temperatur läßt sich folgende Reihe berechnen:

a) Gyps in 100 Theilen Wasser	mit	0,4 Th. löslich
b) schwefelsaures Kali	-	11,6 - -
c) schwefelsaure Talkerde (wasserfrei)	-	17,0 - -
d) schwefelsaures Natron	-	18,3 - -
e) Chlorkalium	-	34,3 - -
f) Chlornatrium	-	37,0 - -
g) Chlormagnesium (wasserfrei)	-	116,4 - -
h) Chlorcalcium.		

Nach der ersten und dritten Reihe hat man die Schwefelsäure zunächst an Kalkerde, dann an Kali, hierauf an Talkerde und zuletzt an Natron treten zu lassen; nach der zweiten muß sie zuerst mit Kalkerde, dann mit Natron, darauf mit Kali und zuletzt mit Talkerde verbunden werden.

Wir haben nicht allein nach den Löslichkeitsverhältnissen bei 0°, 15° R. und 80° R. die Zusammensetzung der Salinenproducte berechnet, sondern diesen 3 Vorstel-

---

jedoch unwahrscheinlich, da man bemerkt hat, daß sich über 50° Temperatur hinaus schwefelsaures Natron als wasserfreies Salz ausscheidet, wonach es eine andere Stelle verdienen möchte.

lungsarten noch eine 4te beigefügt, nach welcher sich die stärksten Säuren mit den stärksten Basen zu Salzen verbinden. Die einzige Ausnahme macht hier die schwefelsaure Kalkerde, von welcher, wenn dies auch für die übrigen Salze der Fall sein sollte, gar nicht angenommen werden darf, dafs sie diesem Gesetze folgt. Mag auch der Werth dieser mühsamen Berechnungen Manchem gering erscheinen, weil das Resultat derselben nicht mit beobachteten Ausscheidungen von Salzen unter diesen oder jenen Verhältnissen und Umständen übereinstimmt, so bleibt doch das Resultat der Elementaranalyse nützlich, es kann zu neuen Berechnungen nach andern Ansichten und Erfahrungen über die Constitution der Salze dienen; die Hauptarbeit, die Analyse, ist gemacht, es kommt nun auf zweckmäßige Benutzung der Resultate an.

---