

2. Chemische Untersuchung der Soolen, des Koch- und Steinsalzes und der Siedeabfälle der K. Württembergischen Salinen.

Von Dr. H. Fehling.

Nach dem Programm der polytechnischen Schule vom 27. Sept. 1847: Zur Feier des Geburtsfestes Sr. Majestät des Königs Wilhelm von Württemberg.

A. Die Verwendung des Salzes.

Zu den für den Menschen wichtigsten Schätzen des Mineralreichs gehört unstreitig das Salz, wichtig durch seine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, fest als Steinsalz sich findend, in Wasser gelöst in Salzquellen und im Meerwasser.

Das Koch- oder Küchensalz, das Chlornatrium der Chemiker, findet wie der Name sagt eine wichtige Anwendung in der Küche, als Zusatz zu unsern Speisen, nicht als blosses Gewürz nur des Geschmacks wegen, sondern als unumgänglich nöthig, um die Speisen verdaulicher und zur Ausbildung und Erhaltung des Körpers dienlicher zu machen.

Das Salz gehört zu den Stoffen, welche einzelnen Organen zur Ausübung ihrer besondern Funktionen nothwendig sind, wir finden das Salz selbst oder aus ihm gebildete Produkte in den verschiedenen flüssigen und festen Bestandtheilen des Körpers wieder. Dem gewöhnlichsten unsrer Nahrungsmittel aber dem Brod setzen wir sonderbarerweise wenig oder kein Salz zu; dass auch hier ein Zusatz von 1 bis 2% Salz von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit nicht nur auf den Geschmack des Brodes ist, zeigt die Erfahrung überall wo man gesalzenes Brod braucht; ein gesalzenes Brod backt namentlich gleichförmiger aus und be-

hält auch länger eine gewisse Feuchtigkeit und Frische, die wir an dem Brod wünschen, es ist daher längere Zeit frisch als ungesalzenes.

Die meisten Thiere wohl fordern zu ihrem Gedeihen, auch als Zusatz zu ihrer Nahrung Salz. Das Wild sucht salziges Wasser auf, eine Thatsache, die der Jäger in den Wildnissen N.-Amerikas benutzt, um seiner Beute aufzulauern; manche Salz- und salinische Heilquellen sind der Sage nach auf ähnliche Weise entdeckt. Die Heerden auf den Tyroler Alpen kehren zur bestimmten Tageszeit zur Sennhütte zurück, wo sie gewohnt sind, Salz zu erhalten. Der Salzgenuss zeigt hier einen wesentlichen Einfluss auf die Er giebigkeit an Milch. Boussingault stellte eine Reihe von Versuchen über den Einfluss des Salzes bei der Viehfütterung an, als Resultat seiner neuesten Versuche gibt er an, dass von 12 Stieren, von denen längere Zeit 6 mit dem Futter Salz erhielten, die andern 6 nicht, die ersteren mehr an Gewicht zunahmen als die letzteren, doch nicht bedeutend; ein auffallender Unterschied zeigte sich im äusseren Ansehen, in der Lebhaftigkeit wie im allgemeinen Wohlbefinden der ersteren, die desshalb einen höhern Verkaufswerth hatten und viel tauglicher zum Dienst waren, als die letzteren, welche kein Salz bekommen hatten, so dass ein günstiger Einfluss des Salzes hier nicht in Abrede zu stellen ist.

Auch als Dünger für Culturpflanzen hat man das Salz angewendet, doch mit weniger entschiedenem Erfolg; die Angaben widersprechen sich hier so, dass sich noch nicht sagen lässt, ob der gewöhnliche Thierdünger schon hinreichend Salz enthält, oder ob ein besonderer Zusatz desselben unter Umständen wünschenswerth ist. Nach Becquerel's neuern Versuchen (Compt. rendus de l'academie 18. Octbr. 1847) wäre das Salz der Keimung der Pflanzen nachtheilig, zerstört dieselben sogar, dagegen wäre das Salz den jungen schon entwickelten Pflanzen häufig vortheilhaft, besonders im feuchten Boden. Dass gewisse Pflanzen, mehrere Salsosa-Arten, überhaupt die Strand- und Seepflanzen, die sogenannten Salzpflanzen, nur auf salzhaltigem Boden oder im Salzwasser existiren können, ist zu bekannt, als dass es nöthig wäre, näher darauf einzugehen. Von wesentlichem Interesse ist das Stein- oder Kochsalz für die chemischen Gewerbe; Salz, Schwefel und Brennmaterial ist die

Basis aller chemischen Industrie; insofern nun der Preis des Produktes die Bedingung der Produktion überhaupt ist, hängt die Möglichkeit einer chemischen Industrie insbesondere von dem Preise der genannten Stoffe ab.

Der wohlfeile Brennstoff ist wohl eine der Hauptursachen, dass die britische Industrie die der andern Länder so überragt; die überwiegenden Vortheile, welche die Natur dieser Insel verliehen hat, sind die reichen Lager der vorzüglichsten Steinkohlen; in Folge dieser Vortheile hat sich früh industrielle Thätigkeit entwickeln und gedeihen können, so dass dieser erstarkten ausländischen Industrie gegenüber unsre noch so schwache einheimische in einem weniger günstigen Boden aufwachsende Industrie sich kaum und langsam zu entwickeln beginnt, und bis jetzt nur eine kümmerliche Existenz zu behaupten vermag. Wir haben nun in unserm heimischen Boden bis jetzt keine Stein- oder Braunkohlen gefunden, und noch keine gesicherte Hoffnung, sie zu erreichen, es bleiben uns desshalb nur fremde Steinkohlen, wenn diese durch den Transport nicht zu sehr vertheuert werden, oder Torf und Holz anzuwenden.

Wir haben zum Theil sehr guten Torf, als solcher ist mir besonders der Schopflocher bekannt, und es ist zu hoffen, dass unsre besonders in Oberschwaben zum Theil sehr ausgedehnten Torfmoore in der Zukunft besser ausgebeutet werden, als bisher. Anders verhält es sich mit dem Holz. Gleichgültig ob unsre Waldungen etwas mehr Holz liefern können, als bisher, so steht fest, dass auf einer bestimmten Fläche nur ein bestimmtes Quantum Holz wächst; bis jetzt können wir die Ausbeute nicht vermehren, ohne die Ergiebigkeit für die Folge zu beeinträchtigen; ein grösserer Verbrauch an Holz wird desshalb zunächst den Preis der Brennstoffe steigern, welche Steigerung nachtheilig auf die gewöhnlichen Lebensbedürfnisse, wie auf die Gewerbe einwirken müsste. Um für industrielle Zwecke Holz übrig zu haben, müssen wir es auf andern Seiten sparen, oder vielmehr nur nicht verschwenden, denn es ist Verschwendung an Material, wenn man davon mehr gebraucht, als zur Erreichung des Zwecks nöthig ist. Ein solcher unnöthiger Verbrauch findet aber überall noch in den gewöhnlichen Feuereinrichtungen Statt, bei unsern Kochherden,

bei den Zimmeröfen, besonders aber bei den Brod-Backöfen. — Unsre meisten älteren Heizöfen, sogar wenn sie nicht überheizt werden, was bekanntlich in Privathäusern, wie in öffentlichen Gebäuden sehr häufig der Fall ist, verzehren in der Regel $1\frac{1}{2}$ oder wenigstens $1\frac{1}{4}$ Mal so viel Holz als viele der neuern bei uns bekannten Oefen, besonders solcher, die vom Zimmer selbst aus geheizt werden; durch bessere Heizvorrichtungen lässt sich auch ohne Centralheizungen wohl $\frac{1}{3}$ oder mindestens $\frac{1}{4}$ des jetzigen Holzconsums ersparen, in vielen Fällen die Hälfte. — Unsre Backöfen haben nun aber gar eine Einrichtung, bei welcher sie ein sehr ungleiches und selbst unreinliches Brod bei dem höchstmöglichen Verbrauch an Brennmaterial liefern, wodurch also das Produkt, noch zu den übrigen Nachtheilen, vertheuert wird. — Hier haben die Gemeindebacköfen schon viel geholfen, aber selbst in grössern Städten sollten wir für gemeinschaftliche zweckmässige Backöfen sorgen, die von aussen geheizt Tag und Nacht im Gange sein könnten, wir würden dadurch ein besseres Brod erhalten und bedeutend Brennmaterial ersparen *). Dass solche Einrich-

Nach der Angabe von C. Schinz (Beilage zum Schwäbischen Merkur vom 23. Mai 1847) wird bei uns zum Backen von 1 Ctr. Brod $\frac{1}{3}$ Ctr. Tannenholz erfordert; nach einem Aufsatz desselben Verfassers in der deutschen Vierteljahrsschrift (Nr. 4. Sept. — Decbr. 1847) erfordert 1 Ctr. Brod 57 Pfd., sogar bis zu 100 Pfd. Holz. Nach den Erfahrungen, welche bei der Bäckerei im hiesigen Bürgerspital gemacht wurden, waren zum Backen von 238.157 Pfd. Brod (11.242 Pfd. Wecken, 156.145 Pfd. Weissbrod und 70.770 Pfd. Schwarzbrod) 650 Ctr. Tannenholz und 27 Ctr. Birkenholz erforderlich, und demnach berechnet sich auf 1 Ctr. Brod nahe 30 Pfd. Holz, im Werth von 11 bis 12 Kreuzer.

Der von Wimmer und Schmid in Wien construirte Backofen (nach der Angabe in der Augb. Allg. Zeitung) braucht für 1 Ctr. Brod 6 Pfd. Braunkohlen, diese mögen im Brennwerth etwa 5 Pfd. Steinkohlen oder 10 Pfd. Holz oder 8 bis 10 Pfd. gutem Torf gleich sein, deren Preis 3 bis 4 Kreuzer beträgt. Rechnen wir nun den täglichen Verbrauch an Brod in Stuttgart zu 600 Ctr., so betrüge die Ersparniss bei einem Wimmer'schen Backofen gegenüber unsern ältern Oefen (den Verbrauch an Holz zu 10 Pfd. und zu 30 Pfd. für 1 Ctr. Brod) für Stuttgart täglich 120 Ctr. Tannenholz; jährlich also 43.800 Ctr. oder beiläufig 2000 Klafter, und die Ersparniss im ganzen Lande wäre demnach mindestens auf 60 bis 70.000 Klafter anzuschlagen, oder gar zu über 120.000 Klafter, wenn nach der Angabe in der Vierteljahrsschrift (a. a. O.) für Backöfen in Württemberg jährlich über 190.000 Klafter Holz consumirt werden. Doch müssen wir abwarten, ob die Erfahrung die Wimmer'schen Angaben bestätigt.

tungen wegen bestehender Verhältnisse schwierig zu treffen seyn werden, dass ihnen Hindernisse aller Art entgegenstehen, ist nicht zu leugnen, die Vortheile für das ganze Publikum (durch Erzielung eines wohlfeileren und besseren Produkts) sind jeden Falls bedeutend genug, alle Kräfte anzuwenden zur Bewältigung der Hindernisse.

Ausser Brennmaterial bedürfen die meisten chemischen Gewerbe der Schwefelsäure, und dazu des Rohschwefels, den wir aus Sicilien holen. Der Verbrauch der Schwefelsäure ist in den chemischen Gewerben so allgemein, dass man die Ausdehnung der chemischen Industrie eines Landes nach der Menge Schwefelsäure zu schätzen gewohnt ist, die produziert, oder nach der Menge Schwefel, die zur Säurefabrikation verwendet wird. Frankreich führt etwa 400,000 Ctr. Schwefel per Jahr ein, der Zollverein ungefähr 100,000 Ctr., davon Württemberg fast 3000 Ctr. Dabei ist es wichtig, die zu verbrauchende Schwefelsäure selbst zu erzeugen, Frankreich besteuert desshalb z. B. den Ctr. Schwefelsäure bei der Einfuhr mit etwa 10 fl., während der Verkaufswerth nur 4 fl. beträgt, der Vereinszoll beträgt nur $2\frac{1}{3}$ fl. Wir in Württemberg produciren die wenige bei uns zu verbrauchende Säure nur zum Theil selbst, einen grossen Theil beziehen wir von Mannheim, und noch weiter vom Niederrhein, und vertheuern uns diesen Stoff durch unnöthige Fracht, erstens indem wir statt für 1 Ctr. Schwefel für 3 Ctr. Schwefelsäure die Transportkosten zahlen, 2tens indem der Transport des festen Rohschwefels, abgesehen vom Gewicht, leichter und weniger kostspieliger ist, als der Transport der flüssigen so äusserst ätzenden Säure.

Ein drittes sehr wichtiges Rohmaterial für chemische Industrie ist das Salz, eine Substanz, welche unser heimischer Boden uns in grosser Fülle und Reinheit, theils fest als Steinsalz, theils gelöst als Salzsoole liefert, und dessen Produktion noch bedeutend gesteigert werden kann. — Das Salz dient in grosser Menge zur Fabrikation von Glaubersalz und Soda. Das Glaubersalz wird durch Erhitzen des Salzes mit Schwefelsäure erhalten, die Soda jetzt durch Glühen des trocknen Glaubersalzes mit Kohle und Kalkstein.

Wie noch heutigen Tages die Pottasche (kohlensaures Kali) nur aus Holzasche erhalten wird, ward früher die Soda (kohlensaures Natron) nur aus der Asche von Seepflanzen dargestellt. Diese

alte Fabrikation war in jeder Hinsicht eine begränzte, wie jetzt noch die Fabrikation der Pottasche, was sich besonders in Frankreich zeigte zu den Zeiten der Republik, die in ihren Kriegen mit beinahe dem gesammten Europa sich die Zufuhren von Pottasche wie von Soda (aus Spanien) abgeschnitten sah. Auf den Vorschlag eines Fabrikanten Carny erliess daher der Wohlfahrtsausschuss eine Aufforderung. Diese Aufforderung aus dem Jahr II. der Republik beginnt mit den Worten:

In Erwägung der Pflichten der Republik, welche ihr gebieten, die Kraft der Freiheit mit ihrem ganzen Nachdruck auf alle diejenigen Gegenstände hinzulenken, welche die Grundlagen der unentbehrlichsten Gewerbszweige sind: Pflichten, die ihr ferner gebieten, die Fesseln der Handelsabhängigkeit abzustreifen und aus ihrem eigenen Schooss Alles, was die Natur darin niedergelegt hat, an das Licht zu ziehen, ebenso um die gehässigen Zwangsmittel der Despotie zu entkräften, als um die Gaben des Bodens und der Gewerbtätigkeit in Anspruch zu nehmen: in Erwägung dieses ist beschlossen und sind alle Bürger gehalten, ihre Ansichten und Erfahrungen, die Sodafabrikation betreffend, einer besondern Commission zum Besten des Staats mitzutheilen, mit Hintansetzung aller besondern Vortheile und Privat-Spekulationen.

Leblanc's Verfahren, Kochsalz in Soda zu verwandeln, ward von der Commission als das zweckmässigste anerkannt. Dieses Verfahren ist nun im Laufe eines halben Jahrhunderts wohl vervollkommenet, ohne aber im Wesentlichen verändert zu sein, das Prinzip ist immer noch das von Leblanc angegebene. Die Produktion hat sich im Laufe des letzten Jahrzehnt auf eine unglaubliche Weise gesteigert, und kann noch aufs Vielfache erhöht werden, da die Salzvorräthe überall bedeutend genug sind. Anders verhielt es sich mit der ältern Sodafabrikation, und anders verhält es sich noch mit der Fabrikation der Pottasche. Da diese nur aus Holzasche dargestellt wird, wie jene aus der Asche von Seepflanzen, so lässt sich hier die Produktion nicht ins Unendliche steigern, im Gegentheil nimmt jetzt die Produktion der Pottasche eher ab, als zu, da der Holzreichthum sich überall vermindert. Der Preis der Soda fällt daher, während der Preis der Pottasche eher steigt. Zum Glück lässt sich in den meisten Gewerben Soda für Pottasche

anwenden, und da überdiess die Soda meistens reicher an koh-
lensaurem Natron, als die Pottasche an kohlensaurem Kali daher
reiner und wirksamer ist, so ist es begreiflich, dass der Verbrauch
an Soda fortwährend steigt, während der Verbrauch an Pottasche
ziemlich constant bleibt. — Die Pottasche erhalten wir grössten-
theils aus Russland, Nord-Amerika, aus Ungarn und Illyrien; unser
Holzvorrath reicht bei Weitem nicht zur Produktion der nöthigen
Quantität. — Mit Soda verhält es sich anders, hier könnten
wir wenigstens nicht allein für den eigenen Bedarf produziren,
sondern sogar für die Ausfuhr; in der That fabriziren wir nicht
so viel, als wir verbrauchen; der Bedarf der Zollvereinsstaaten
an Soda mag jetzt etwa 300,000 Centr. betragen, die Einfuhr aus
Frankreich und besonders aus England stieg von 1834 bis 1845 von
40,000 Ctr. auf nahe 140,000 Ctr. *) In diesem Quantum Soda kaufen
wir den Engländern und Franzosen fast 200,000 Centr. Salz ab, wir be-
zahlen ihnen die Fabrikation der Schwefelsäure und der Soda, verzin-
sen ihre Capitalien, und ernähren ihre Arbeiter. — Der Verkaufswerth
der Soda mit Zoll und Transport, was der Consument doch am Ende
auch zahlen muss, beträgt etwa 10—12 fl. pr. Ctr., die eingeführte
Soda hat daher bei uns einen Werth von mehr als 1 Million
Gulden. — Der Preis der Soda in England ist etwa 7 fl. pr. Ctr.,
Transport und Zoll vertheuern die Waare also etwa um 50 %,
und zwar eine Waare, deren Rohmaterial besonders in Württem-
berg in grosser Menge vorhanden ist. Dass diese ausländische
Concurrenz möglich ist, dass sie sogar unter den herrschenden Ver-
hältnissen eine einheimische Fabrikation fast unmöglich wenigstens
sehr schwierig macht, liegt, nach dem früher Gesagten, nicht in
den höhern Kenntnissen der Ausländer, der Grund liegt in ihren

*) Die Einfuhr an Soda betrug im Jahr 1834 etwa 10,000 Centr., im Jahr
1837 schon 20,000 Cent., im Jahr 1840 40,000 Cent.

"	"	1842	72,500	"
"	"	1844	80,000	"
"	"	1845	137,000	"

Die Ausfuhr der Soda aus den Zollvereinsstaaten betrug im Jahr 1842
nur 2000 Centner.

Die Einfuhr von Pottasche und Weinstein (beide laufen in den Registern
des Zollvereins unter einer Rubrik) wechselt von 1834 bis 1845 nur zwischen
140,000 und 150,000 Centner, blieb also constant.

grössern Capitalien, hauptsächlich im Preise der Brennmaterialien, zum Theil auch im Preise des Salzes. Das See- oder Steinsalz kostet in England vielen Fabriken mit Transport etwa 9 Kreuzer pr. Ctr., das Kochsalz (durch Einsieden aus Soole erhalten) 16 bis 20 Kreuzer, den französischen Fabrikanten kostet das Salz von 16 bis 30 Kreuzer, die Bayerische Regierung lässt den Fabrikanten das Salz zu 1 fl. etwa, die Oestreichische Regierung gibt merkwürdigerweise nur einem einzigen Fabrikanten (der dadurch in der That ein Monopol für Sodafabrikation hat, besonders da seine Fabrik fast neben der Saline in Hallein ist) das Kochsalz zu 1 fl., während die andern Fabrikanten es mit 2 bis 4 fl. bezahlen müssen, der gewöhnliche Consumant muss sogar 7 fl. bezahlen, dagegen überlässt sie es der Preussischen Regierung für Fabrikanten zu einem viel geringern Preise, als den eigenen Unterthanen. Den Absatz, den sie dadurch ins Ausland hat, könnte sie im eigenen Lande haben, wenn sie ihren eigenen Unterthanen das Salz zu demselben Preise geben wollte, wie den Ausländern, und dann würde es diesen unmöglich sein, in das salzreiche Oestreich, welches das Salzkammergut und Wieliczka hat, und noch Seesalz macht, Soda einzuführen, *) produziert zum Theil wenigstens aus östreichischem Salz. — Die Württembergische Regierung überlässt den inländischen Fabriken das Steinsalz zu 30 Kreuzer, das Kochsalz zu 1 fl. etwa; diese Preise wären nicht zu hoch, wenn wir wohlfeileres Brennmaterial hätten, so aber sind sie zu hoch; nur wenn unsre Fabrikanten das Steinsalz zu einem viel niedrigeren Preise, etwa zu 6 bis 9 Kreuzer pr. Ctr., bekommen, können Sodafabriken bei uns existiren, dann könnten wir wohl mit Erfolg die ausländische Concurrenz bei uns

*) Die Einfuhr der Soda stieg dort von 1835 bis 1844 von 10.000 auf 42.000 Ctr., die Erzeugung an natürlicher Soda aus Natronseen und aus dem Boden ehemaliger Salzteiche in Ungarn beträgt etwa 12.000 Ctr., die Ausfuhr schwankt unregelmässig zwischen 700 und 1700 Ctr. — Der Bericht über die 3te Gewerbe-Ausstellung vom Jahr 1845 in Wien meint, die so sehr vorwaltende Einfuhr erkläre sich aus der billigen Erzeugung der Soda in andern Ländern, unter denen auch Sachsen, Preussen, Bayern genannt werden. Allerdings, dass aber diese Länder Soda billiger produziren können, als Oestreich, liegt nicht in den natürlichen Verhältnissen dieser Länder begründet, sondern nach dem oben Angeführten in den unnatürlichen Verhältnissen der östreichischen Gesetzgebung seiner Industrie gegenüber.

und in unsern Nachbarstaaten bestehen, und unsere Gelder zur Bezahlung unserer eigenen Arbeiter verwenden. Freilich müssen wir uns jeden Falls darauf beschränken, unser eigenes Land von fremdem Fabrikat frei zu halten, den Engländern und Franzosen in ihrer Heimath die Spitze bieten zu wollen, darf uns nicht einfallen.

B. Bestimmung der Bestandtheile.

Die qualitative Untersuchung der Soolen ergab die gewöhnlichen Bestandtheile: Natron, Kalk, Chlor, Kohlensäure, Schwefelsäure, Spuren Bittererde, Kieselerde, zum Theil auch Spuren von Kali, Mangan-, Eisen- und Kupferoxyd, letztere deutlicher in den Mutterlaugen, welche überdiess Spuren von Zinkoxyd enthalten. Brom ist in allen Mutterlaugen enthalten, Jod dagegen in keiner nachzuweisen; durch Gegenversuche überzeugte ich mich, dass 0.001 Grm. Jodkalium in 1000 Grm. Wasser gelöst, deutliche Jodreaction auf Stärkmehl gab, und dass 1 Tropfen einer schwachen Lösung von Jodkalium zu 100 Grm. Mutterlauge zersetzt, mit Stärkmehl noch eine starke blaue Färbung hervorbrachte. Aber Stärkmehl so wenig wie Chlorpalladiumkalium reagirten auf unsre Mutterlaugen.

Das Kochsalz enthält neben Natron, Kalk und Bittererde, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure oft Spuren Sand und etwas Eisen, meist als Eisenrost eingemengt. Das Steinsalz enthält überdiess Thon.

Die Pfannensteine wurden von dem Assistenten des chemischen Laboratoriums Herrn Roser unter meiner Mitwirkung analysirt. Jeder Pfannenstein besteht deutlich aus verschiedenen Schichten, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist. Sie enthalten ziemlich dieselben Bestandtheile, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor, Kalk, Natron, Bittererde, aber in wechselnden quantitativen Verhältnissen, so dass manche hauptsächlich aus Kochsalz bestehen, andere aus Gyps und schwefelsaurem Natron.

Organische Bestandtheile sind in geringer Menge in den Soolen, etwas mehr in den Mutterlaugen.

Ueber die quantitative Bestimmung, mit Ausnahme der des Broms ist nichts zu sagen, die hier zu befolgenden Methoden sind hinlänglich bekannt. Die Nachweisung des Broms in den Soolen konnte nur durch Concentration geschehen, also durch Bildung

von Mutterlauge; eine quantitative Bestimmung des Broms in den Soolen wäre bei der äusserst geringen Menge sehr ungenau ausgefallen, hier unterblieb sie desshalb. Selbst bei den Mutterlaugen war diese Bestimmung nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen des Chlor- und Bromsilbers in Chlorgas, und Ermittlung des Verlustes sehr wenig genau, denn enthält das Chlorsilber nur geringe Mengen Bromsilber, so ist natürlich in demselben Maasse, als weniger Bromsilber beigemischt ist, der Gewichtsverlust auch klein, und das Resultat durch den unvermeidlichen Beobachtungsfehler ungenau. Nehmen z. B. 5 Grm. Silber-Niederschlag im Chlorgas nur um 1 Milligr. ab, so wird das Resultat schon ziemlich unsicher, es kann nur als der Wahrheit sich nähernd angesehen werden, denn $\frac{1}{4}$ Milligramm mehr oder weniger macht schon einen Unterschied von 50 Prozent, ist aber die Gewichts-differenz des Chlorsilbers vor und nach der Behandlung mit Chlor noch geringer, so ist das Resultat zu ungenau, um es als der Wahrheit sich nähernd ansehen zu dürfen, es ist dann ohne allen Werth. Bei den untersuchten Mutterlaugen lässt sich das Brom nachweisen, seine Menge ist aber in der Regel sehr gering, so dass die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden desshalb unbrauchbar sind, die Soolen enthalten natürlich auch Brom, dessen Bestimmung aber noch unsicherer ist; denn selbst der aus den Mutterlaugen enthaltene Niederschlag zeigt meistens nur eine Differenz von 0.005 bis 0.001 Grm. Darnach liess sich auf diesem Wege kein brauchbares Resultat erzielen. Ich versuchte daher den von Heine *) eingeschlagenen Weg, das Brom durch Chlor frei zu machen, in Aether zu lösen, und aus der Tiefe der Färbung auf die Menge Brom zu schliessen. Dazu ist es zuerst nöthig, sich eine Probeflüssigkeit von bestimmtem Bromgehalte zu verschaffen. Durch vorläufige Versuche fand ich, dass meine Mutterlaugen in 60 Grm. höchstens 0.020 Grm. Brom enthielten. Ich stellte dess-

*) Chemische Untersuchung der Soolen, Salze, Gradir- und Siede-Abfälle von sämtlichen Salinen der Preussischen Provinz Sachsen von L. J. Heine, k. Berg-Guardein in Eisleben im Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde von Karsten und v. Dechen, 19. Band pag. 1; auch in einem besondern Abdruck 1845 Reimer in Berlin, und im Auszug in Erdmann's und Marchand's Journal für technische Chemie Band 36. pag. 184.

halb 10 verschiedene Probeflüssigkeiten dar, aus je 60 Grm. einer gesättigten reinen Kochsalzablösung *) bestehend, welche um je 0.002 Grm. steigend, von 0.002 bis 0.020 Grm. Brom **) enthielten (in der Form von Bromkalium, welches nach wiederholten übereinstimmenden Versuchen einen Gehalt von 62,3 pr. Brom hatte). Zu den Probeflüssigkeiten ward jetzt ein gleiches Volum Aether gemischt, und dann etwas Chlorwasser dem Maass noch hinzugefügt; die Menge des letztern muss sich aber ganz nach der Menge des Broms richten, zu wenig wie zu viel Chlor ist gleich schädlich, weil die Farbe in beiden Fällen schwächer erscheint als bei der gerade nöthigen Menge Chlors. Da es aber wichtig ist, gerade diesen Punkt der tiefsten Färbung zu treffen, so nehme ich von der Probeflüssigkeit je 2—3 Gläser von gleicher Stärke und versetze diese allmählig mit verschiedenen Mengen Chlor, bis sich der Punkt zeigt, wo die Farbe nicht mehr dunkler wird. Diese Farbe dient dann zum Vergleich. So stellt man sich eine Farbenskala von gleichmässig steigender Schattirung dar. Von den zu untersuchenden Mutterlaugen wurden nun auch je 60 Grm. in ein Glas (am schnellsten dem Volum nach etwa 50 Cubikcentimeter) gebracht, und zwar so, dass 2 bis 3 Gläser auch dieselbe Mutterlauge enthielten, die dann mit dem gleichen Volum Aether wie die Probeflüssigkeit und mit der nöthigen Menge Chlor versetzt ward. Der Vergleich der Farbe des Aethers bei der Mutterlauge mit dem der Probeflüssigkeit gibt bis auf 1 oder 2 Milligramm (d. i. bis auf $\frac{1}{60000}$ oder $\frac{1}{30000}$) genau die Menge des vorhandenen Broms. 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 ver-

*) Statt Wasser wie Heine nahm ich eine gesättigte Kochsalzlösung zur Darstellung der Probeflüssigkeiten, weil das Wasser durch Auflösung das Volum des Aethers vermindert und dadurch die Intensität der Farbe verändert.

**) Um die Fehler zu vermeiden, die durch Wägung so kleiner Menge Bromkalium entstehen könnten, wurde 1 Grm. Bromkalium = 0.623 Grm. Brom abgewogen, zu einem beliebigen Volum Salzlösung gebracht und von dieser Lösung der reinen Kochsalzlösung dem Volum noch die nöthige Menge zugesetzt.

meiden 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 Mutterlaugen gefüllt, und mit Aether versetzt, so lässt sich der Versuch schnell beenden, 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 Mutterlaugen 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 diess 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 electro-chemischen Theorie sollte zuerst das Chlorsilber fast vollständig sich fällen, ehe Bromsilber sich bildet; dass diess umgekehrt ist, hat vielleicht in der grössern Unlöslichkeit des Bromsilbers in einer Kochsalzlösung seinen Grund.

Dass das Bromsilber sich auf diese Weise so zu sagen concentriren lässt, und dass man dadurch das Brom aus grössern Quantitäten Kochsalz scheiden kann, darüber lassen folgende Versuche mit künstlichen Mischungen von gesättigter reiner Kochsalzlösung mit Bromkalium keinen Zweifel. Das Bromkalium enthielt wie früher angegeben nach Versuchen 62.3 pc. Brom.

300 Grm. Salzlösung wurden mit 0.460 Grm. Bromkalium = 0.2865 Grm. Brom versetzt, der Bromgehalt beträgt also nahe 0.001. Diese ganze Quantität der Flüssigkeit war jetzt mit etwa $\frac{1}{6}$ der zur Fällung nöthigen Silberlösung kalt versetzt, geschüttelt, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat ward concentrirt, wieder mit hinreichender Silberlösung gefällt, und so zum 3ten Mal verfahren. Ich erhielt so 3 Niederschläge, die ich mit a, b und c bezeichnen will, deren Gesammtmenge ungefähr $\frac{1}{4}$ so viel betrug, als die Kochsalzlösung bei vollständiger Ausfällung an Niederschlag gegeben haben würde. Diese 3 Niederschläge a, b und c wogen nämlich nach dem Schmelzen a) 27.525 Grm., b) 10.336 Grm. und c) 6.374 Grm.

Ein Theil der geschmolzenen Niederschläge ward nun in eine Kugelhöhre gebracht, durch Erwärmen in einem trockenen Luftstrom alle Feuchtigkeit vertrieben, dann nach dem Wägen geschmolzen und zu wiederholten Malen mit trockenem Chlorgas behandelt, bis das Gewicht nach halbstündiger Einwirkung des Chlors unverändert geblieben war. (Bei grösseren Mengen Brom war oft eine mehrmalige Behandlung mit Chlor von je 20 bis 30 Minuten Dauer zur vollständigen Zersetzung nöthig, bei einigen Milligrammen Brom reichte eine einmalige Behandlung von 15 bis 20 Minuten hin.)

Die obigen Niederschläge gaben nun folgende Resultate:

a) 5.490 Grm. Silberniederschlag von a. verlieren im Ganzen 0.033 Grm.

5.474	„	„	„	0.029	„
-------	---	---	---	-------	---

4.236	„	„	„	0.025	„
-------	---	---	---	-------	---

15.200 Grm. Silberniederschlag verlieren also 0.087, das beträgt für 27.525 Grm. Silberniederschlag = 0.1575 Grm. Verlust = $1.7957 \times 0.1575 = 0.2828$ Grm. Brom. *)

*) Die Aequivalentenzahl des Broms dividirt durch die Differenz der Aequivalentenzahl des Broms und des Chlors = $\frac{80}{80 - 35.45} = \frac{80}{44.55} = 1.7947$. (H. Rose's Handbuch Band II. pag. 572.)

Von b) verlieren 4.714 Grm. nach 2stündiger Behandlung mit Chlor nichts an Gewicht, ebenso verhält sich c).

Der Gewichtsverlust trifft hier nur den sechsten Theil des Niederschlags, und ist also 6mal so gross, als wenn er sich auf den ganzen Niederschlag vertheilt, der mögliche Fehler ist um so viel kleiner. Ich habe noch folgende Versuche mit Lösungen von verschiedener Stärke angestellt.

1100 Grm. Salzlösung mit 0.036 Grm. Bromkalium (0.0225 Grm. Brom) versetzt enthält $\frac{1}{50000}$ Brom, daraus wurden kalt zuerst 24.654 Grm. Chlorsilber gefällt, dann noch 16.398 Grm.

Von a verlieren 5.555 Grm. = 0.004 Grm.

„ 5.507 „ = 0.002 „

„ 5.656 „ = 0.003 „

16.720 Grm. verlieren = 0.009 Grm. = 0.016

Grm. Brom. 24.654 Grm. Chlorsilber enthält also 0.0236 Grm. Brom.

Bei einem zweiten Versuch mit derselben Verdünnung wurden auf 1000 Grm. Kochsalzlösung 0.02243 Grm. Brom genommen, und aus der Lösung a) 15.545 Grm. und b) 21.035 Grm. Chlorsilber gefällt.

Von a) verliert 4.899 Grm. = 0.0035 Grm.

„ „ 4.754 „ = 0.00425 „

9.653 Grm. verlieren = 0.00775 Grm. oder

15.545 Grm. verlieren 0.0125 Grm. = 0.0224 Grm. Brom. Der Niederschlag b) verändert sein Gewicht im Chlor nicht.

Selbst wenn der Gehalt an Brom auf $\frac{1}{100000}$ der Flüssigkeit fällt, erhält man noch brauchbare Resultate.

2000 Grm. Salzlösung wurden mit 0.0206 Grm. Brom. versetzt, daraus a) 21,466 Grm. und b) 16,938 Grm. Chlorsilber gefällt.

5.383 Grm. von a verlieren im Ganzen 0.003 Grm.

6.150 Grm. von a „ „ „ 0.0033 „

11.533 Grm. verlieren also = 0.0063 Grm. und es

beträgt für 21.466 Grm. Chlorsilber der Gewichtsverlust also 0.0117 Grm. = 0.021 Grm. Brom. b) verliert in Chlor nichts an Gewicht.

Hienach lässt sich also Brom recht genau noch in Flüssigkeiten bestimmen die 0.001 bis 0.00001 Brom enthalten, auch bei geringeren Mengen Brom kann noch eine annähernd genaue

Bestimmung Statt finden, wie ich es später bei der Mutterlauge von Schwäbisch-Hall zeigen werde; doch hat die Bestimmung eines solchen Minimums von Brom wohl selten Werth. Bei mehr als $\frac{1}{1000}$ Brom ist die gewöhnliche Methode schon genau genug. Ich muss noch erwähnen, dass der Niederschlag aus dieser concentrirten Kochsalzlösung bei unvollständiger Fällung sich sehr langsam auswäscht, bei Anwendung des Auswaschers von Berzelius oder von Gay-Lussac waren in der Regel 2 selbst 3 Tage erforderlich, bis das Waschwasser nicht mehr auf Kochsalz reagirt. Zum Gelingen des Versuches ist es ferner erforderlich, dass man kalt fällt und man einen um so grössern Antheil des Chlors mitfällt je grösser die Menge des Broms ist.

Bei einem Bromgehalt von etwa $\frac{1}{1000}$ fällte ich mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung.

bei 0.0001 Brom etwa mit $\frac{1}{10}$ nöthigen Silberlösung.

bei 0.00002 „ „ „ $\frac{1}{30}$ „ „

bei 0.00001 „ „ „ $\frac{1}{60}$ „ „

Es ist sehr möglich, dass man mit noch geringern Mengen Silberlösung fällen darf, und so das Brom noch concentrirter erhalten kann, ich habe meine Versuche nicht so weit ausdehnen können, doch habe ich mich überzeugt, dass man nicht zu wenig Chlorsilber und nicht heiss fällen darf, wie es aus den folgenden Resultaten hervorgeht.

300 Grm. Salzlösung mit 0.2803 Grm. Brom versetzt, wurden heiss gefällt und dabei a) 22.044 Grm., b) 10.688 Grm. und c) 12.910 Grm. Chlorsilber erhalten.

von a) verl. 10.468 Grm. 0.060 Grm. Danach berechnet sich für

22.044 Grm. Chlorsilber = 9.2268 Grm. Brom.

von b) verl. 10.224 Grm. 0.018 Grm. „ für 10.688 Grm. Chlorsilber
= 0.0338 Grm. Brom.

von c) verl. 9.741 Grm. 0.0075 Grm. „ für 12.910 Grm. Chlorsilber
= 0.0179 Grm. Brom.

oder für 300 Grm. der Salzlösung = 0.2785 Grm. Brom.

300 Grm. derselben Salzlösung mit 0.2803 Grm. Brom versetzt, ward kalt gefällt, und dabei a) 15.785 Grm., b) 18.950 Grm. und c) 16.374 Grm. Chlorsilber erhalten.

a) verliert 0.1482 Grm. = 0.2661 Grm. Brom.

b) „ 0.0075 „ = 0.0135 „ „

c) „ 0 „

für 300 Grm. Salzlösung = 0.2796 Grm. Brom.

Obgleich in beiden Fällen die erste Menge des Silberniederschlags nicht alles Brom enthält, so zeigt sich doch deutlich der Unterschied, wenn kalt oder wenn heiss gefällt ward.

Nach dieser Methode habe ich nun das Brom in den Mutterlaugen genau bestimmen können, und Resultate erhalten, die mit der Schätzung des Broms nach der Farbe der ätherischen Lösung übereinstimmen.

Bei der Untersuchung werden nun, wie bekannt, die Basen sowie die Säuren meistens einzeln für sich bestimmt, und bei der Rechnung nach der Ansicht des Berechners zusammengestellt. So habe ich die gefundene Schwefelsäure, wenn genug Kalk vorhanden war, als schwefelsauren Kalk berechnet. Dass diese Säure aus dem das Steinsalz begleitenden Gyps stammt, darüber kann kein Zweifel sein, dass auch das Koch- und das Steinsalz sowie der Pfannenstein wirklich noch Gyps enthalten, zeigt sich leicht beim Auswaschen mit Wasser. In den Soolen und Mutterlaugen dagegen, besonders in den letztern, hat sich unzweifelhaft ein Theil des schwefelsauren Kalks mit dem Chlornatrium zersetzt zu schwefelsaurem Natron und zu Chlorcalcium; wie viel sich aber von den letztern Salzen bildet, wie viele von der erstern noch unzersetzt bleibt, das hängt hauptsächlich von der Temperatur ab; und bestimmte Angabe über die quantitativen Verhältnisse der zersetzten und der unverändert gebliebenen Salze kann uns noch Niemand geben.

C. Produktion der Salinen.

Die Salinen Friedrichshall, Clemenshall, Wilhelmshall und Sulz versieden durch Bohren erhaltene concentrirte Soolen; auf Wilhelmsglück wird das feste Steinsalz bergmännisch gewonnen, das reinere gemahlen verwendet, das unreinere in Kisten gelöst und diese Lösung in der Saline bei Hall zu Kochsalz versotten.

Die Gesamtproduktion und den Verkauf auf unsern Salinen im Jahr 18⁴⁵/₄₆ zeigt die nachstehende Tabelle:

Saline.	Erzeugniss vom Jahr 18 ⁴⁵ / ₄₆ .							Soolen- ver- brauch. Cub.-Fuss.	1Cub. Soole ergab Salz. ℥
	Koch- salz. Ctr.	Vieh- salz. Ctr.	Stein- salz. Ctr.	Pfan- nen- stein. Kbl.	Haal- bözig. Sri.	Dung- salz. Ctr.	Hall- erde. Kbl. zu 1½ Sri.		
Hall	89872	2497	263954	—	4714	—	—	664944	13,89
Friedrichsh	58808	7364	—	—	3979	833	—	442345	14,9
Sulz	17392	—	—	—	496	—	43547	120960	14,37
Wilhelmsh.	265373	7989	—	—	1479	346	—	2064030	13,24
Clemensh.	92785	6045	—	3110	2986	—	—	etw. 450000	—
Summe	524230	23895	263954	3110	13654	1179	43547	3742279	13,65

Saline.	Der Verkauf betrug im Jahr 18 ⁴⁵ / ₄₆ .						
	Kochsalz. Ctr.	Viehsalz. Ctr.	Stein- salz. Ctr.	Pfan- nen- stein. Kbl.	Haal- bözig. Sri.	Dung- salz. Ctr.	Hall- erde. Kbl. zu 1½ Sri.
Hall	80134	2415	127570	—	4955	803	—
Friedrichshall	69199	5960	—	—	6556	762	—
Sulz	17311	—	—	—	496	—	50128
Wilhelmshall	263703	1737	—	—	1479	366	—
Clemenshall .	90904	5951	—	3200	2836	—	—
Summe	521251	16063	127570	3200	16322	1931	50128
Davon							
für das Ausland	293825	2412	4328				
für das Inland mit Hohenzollern	227426	13651	123242				
	521251	16063	127570				

Nach v. Alberti (die Gebirge des Königreichs Württemberg in besonderer Beziehung auf Halurgie, p. 183) betrug die Produktion der Württembergischen Salinen 18²⁵/₂₆

Für den innern Bedarf mit Einschluss von Hohenzollern 255,000 Cent.

Für chemische Fabriken 10,000 „

Salzabgabe für Viehsalz 12,000 „

Für das Ausland 130,475 „

Ueberschuss zur Deckung von Ausfällen, zu Vorräthen etc. 8,400 „

415,875 Cent.

Danach wäre die Gesamtproduktion unserer Salinen von 18²⁵/₂₆ bis 18⁴⁵/₄₆ von 415.875 Ctr. auf 813.258 Ctr. gestiegen.

Die Mutterlaugen wie auch der Pfannenstein finden bis jetzt keine Anwendung, ihre Quantitäten werden daher nicht genau ermittelt, und sind nur beiläufig in runden Zahlen angegeben; demnach liefert jährlich:

Wilhelmshall bei Rottenmünster

an Mutterlauge . . . 19800 C', an Pfannenstein 4875 Ctr.

Wilhelmshall bei Schwenningen

an Mutterlauge . . . 16000 „ „ „ 2860 „

Sulz an Mutterlauge 3000 „ „ „ 200 „

Friedrichshall „ „ 3000 „ „ „ 600 „

Clemenshall „ „ 4000 „ „ „ 800 „

Von Hall fehlen mir die Angaben.

Vergleichen wir unsere einheimische Salzproduktion mit derjenigen von Oestreich, Preussen und Frankreich (diese standen mir allein zu Gebot), so finden wir jene im Vergleich mit der Produktion der genannten Länder schon bedeutend, demnach ist es kein Zweifel, dass sie sich noch bedeutend steigern lässt.

Nach Angabe in dem officiellen Bericht produziert Oestreich jährlich

etwa 2.500.000 Ctr. Sudsalz.

1.000.000 „ Seesalz.

4.000.000 „ Steinsalz.

im Ganzen 7.500.000 Ctr. Salz.

Preussens Produktion betrug im Durchschnitt der Jahre 1826 bis 1835 (nach Schubarth) pr. Jahr

1.760.000 Ctr. weisses Salz.

36.000 „ gelbes, graues und schwarzes Salz.

50.000 „ Düngersalz.

1.846.000 Ctr. Salz.

Nach der Tabelle über die Einfuhr des Zollvereins führte Preussen in den Jahren 1843 — 45 jährlich im Durchschnitt 100.000 Ctr. Stein- und Seesalz ein, letzteres von Portugal und England, das Steinsalz wohl hauptsächlich aus Oestreich.

Frankreichs Salzproduktion betrug 1834 (Schubart's techn. Chemie):

7.661.000	Ctr. Seesalz.
948.000	„ Koch- und Steinsalz.
8.609.000	Ctr. Salz.

D. Bestandtheile des Steinsalzes, der Soole und deren Produkte.

1. Steinsalzwerk Wilhelmsglück bei Hall.

Es wurden 3 grössere Stücke Steinsalz untersucht, a, b, c, deren Ansehen schon einen verschiedenen Thongehalt zeigte; das grössere Stück a, etwa 30 Pfd. wiegend, war fast ganz durchsichtig, während die andern dieses weniger waren. Das Salz selbst ist wasserfrei, und beim Glühen findet kein oder fast kein Gewichtsverlust Statt; ein solcher Gewichtsverlust zeigt sich nur beim unreineren Salz, und rührt dann von dem beigemengten Thon her. Zuletzt untersuchte ich noch d gemahlenes Steinsalz, so wie es in den Handel kommt.

	a	b	c	d
Chlornatrium	99.97	98.36	98.81	98.94
Schwefels. Natron	—	0.03	—	—
Schwefels. Kalk	0.02	0.55	0.11	0.16
Chlorcalcium	—	—	0.02	0.02
Kohlens. Kalk	—	0.52	0.16	0.07
Kohlens. Bittererde	—	0.13	0.15	0.10
Thon mit Eisenoxid	0.01	0.53	0.80	0.60
	100.00	100.12	100.05	99.89

2. Saline bei Hall.

Die durch Auflösung des unreinen Steinsalzes erhaltene Soole wird durch eine 3 Stunden lange dem Laufe des Kochers folgende Röbrenfahrt nach Hall geleitet, und hier in 4 Pfannen versotten.

Diese künstliche durchaus farblose Soole trübt sich beim Kochen kaum merklich, und zeigt nur bei Concentration Spuren von Bittererdesalzen; sie enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium	25.72
Schwefels. Natron	0.029
Schwefels. Kalk	0.17
Kohlens. Kalk	0.003
Wasser	74.078
	100.000

Das daraus gewonnene Kochsalz enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium	98.900
Schwefels. Natron	0.005
Schwefels. Kalk	0.498
Kohlens. Kalk	0.005
Wasser	0.602
	100.000

Die farblose Mutterlauge ist der Soole noch sehr ähnlich, und auch der Zusammensetzung noch einer verhältnissmässig reinen Salzsoole gleich, wie sich aus der Vergleichung mit unsern übrigen Soolen ergibt, sie ist sogar reiner als manche fremde Salzsoolen, wie sich diess aus der Vergleichung z. B. mit der Lüneburger Soole ergibt.

Die Mutterlauge von Hall enthält: Die Lüneburger Soole enthält:

Chlornatrium	25.84		24.66
Bromnatrium	Spur		Spur
Schwefels. Natron	0.002	Schwefels. Kali	0.04
Schwefels. Kalk	0.41		0.34
Shwefels. Bittererde	0.07		0.24
—	—	Chlormagnium	0.12
Wasser	73.678		74.60
	100.000		100.000

Beim Versieden dieser Soole von Hall bildet sich begreiflicher-weise nur wenig Pfannenstein, im Jahr kaum einige Centner; 100 Theile dieses Pfannensteins enthalten:

Chlornatrium	6.15
Schwefels. Natron	14.27
Schwefels. Kalk	63.05
Kohlens. Kalk	10.00
Kohlens. Bittererde	0.57
Eisenoxid mit Thonerde	2.75
Thon- und Kieselerde	0.26
Wasser	2.95
	100.000

3. Saline Friedrichshall.

Diese Saline besitzt 5 Bohrlöcher, von denen zwei zum Betrieb genügen; das Fundbohrloch ist schon seit 30 Jahren in Betrieb. Die Soole ist farblos und klar, sie enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium	25.5625
Chlormagnium	0.0059
Schwefels. Kalk	0.4374
Schwefels. Bittererde	0.0021
Kohlens. Kalk	0.0100
Salze	<u>26.0379</u>
Wasser	<u>73.9221</u>
	100.00

Die Soole wird in 9 Pfannen, mit einem Flächenraum von 11.584 □' versotten, theils bei einer höhern Temperatur von 88° C zur Gewinnung eines feinkörnigen Salzes, theils bei 68° C behufs der Darstellung eines gröbereren Salzes.

Es wurden a feinkörniges, b mittelgrobes, c grobkörniges Salz untersucht; sie bestehen in 100 Theilen aus:

	a	b	c
Chlornatrium	97.553	92.190	97.482
Schwefels. Kalk	0.934	0.818	0.695
Kohlens. Kalk	0.016	0.016	0.003
Schwefels. Natron	0.009	0.004	0.030
Wasser	1.488	6.972	1.790
	<u>100.000</u>	<u>100.000</u>	<u>100.000</u>

Das Salz b scheint gerade feuchter als gewöhnlich gewesen zu sein, vielleicht ist es zufällig während des Transports feucht geworden.

Die Mutterlauge fiel bei einem Siedwerk von 16.650 C' Soole, wobei 248.370 Pfund Salz und 100 C' Mutterlauge sich bildeten, sie ist kaum gelblich; 100 Theile enthalten:

Chlornatrium	24.490
Bromnatrium	0.024
Chlorcalcium	0.231
Chlormagnium	0.519
Schwefelsauren Kalk	0.421
Salze	<u>25.685</u>
Wasser	<u>74.315</u>
	100.000

Der sehr harte Pfannenstein bildet sich in nicht sehr grosser Menge, indem 1000 C' Soole etwa 1 Ctr. Stein liefern, der in 100 Theilen enthält:

Chlornatrium	45.98
Chlorcalcium	0.50
Chlormagnium	0.61
Schwefels. Kalk	50.56
Eisenoxid mit etwas Thonerde	0.72
Wasser und Thon	2.08
	100.00

4. Saline Clemenshall.

Bei Clemenshall sind 4 Bohrlöcher, eines derselben ist nur im Betrieb, und liefert jährlich etwa 700,000 C' Soole, die farblos und klar ist, diese besteht in 100 Theilen aus:

Chlornatrium	25.902
Schwefels. Natron	0.019
Schwefels. Kalk	0.444
Kohlens. Kalk	0.019
Chlormagnium	Spur
Salze	26.385
Wasser	73.615
	100.000

Die Saline ist bis jetzt nicht vom Staate administriert, sondern an eine Gesellschaft verpachtet; die Soole wird zuerst in Vorwärmpfannen mit Alaunmehl erhitzt, und die geklärte Soole kommt dann erst in die Soggenpfannen.

Es wurden 2 Salzsorten untersucht, beide trocken und weiss a kaum etwas gröber als b, sie enthalten:

	a	b
Chlornatrium	96.714	96.686
Schwefels. Natron	0.081	0.055
Schwefels. Kalk	1.176	1.347
Kohlens. Kalk	0.040	0.050
Wasser	1.989	1.862
	100.000	100.000

Die Mutterlauge, welche ich zur Untersuchung erhielt, ist gelblich, und in ihrer Zusammensetzung wechselnd, wie aus

Untersuchung der beiden Quantitäten, welche ich erhielt, hervor-
geht. Die Concentration der einzelnen Mutterlaugen war nicht
angegeben, im Jahresbetrieb sollen etwa 4000 C' Mutterlauge von
780,000 C' Soole erhalten werden. Die Mutterlaugen a und b
enthalten in 100:

	a	b
Chlornatrium	24.8232	25.6791
Bromnatrium	0.0428	0.0225
Chlorcalcium	0.4770	0.0355
Chlormagnium	0.6610	0.3056
Schwefels. Kalk	0.3400	0.5275
Salze	<u>26.3440</u>	<u>26.5702</u>
Wasser	73.6560	73.4298
	<u>100.0000</u>	<u>100.0000</u>

Pfannenstein bildet sich hier auch, doch erhielt ich keinen
zur Untersuchung.

5. Saline bei Sulz.

Die frühere Soole von Sulz war salzarm, seit 1841 ist in
Bergfelden, 1 Stunde östlich von Sulz bei 500' Tiefe ein Stein-
salzlager von 40' Mächtigkeit erbohrt, und es sind hier jetzt
2 Bohrlöcher im Betrieb.

Die klare farblose Soole enthält geringe Spuren von Kupfer-
oxid und ausserdem in 100 Theilen:

Chlornatrium	23.4733
Schwefelsaurer Kalk	0.5080
Kohlensaurer Kalk	0.0162
	<u>23.9975</u>
Wasser	76.0025
	<u>100.000</u>

Diese Soole wird bis jetzt nur in einer Pfanne versotten, das
Salz ist weiss und löst sich ziemlich klar, 100 Theile bestehen aus:

Chlornatrium	96.2077
Chlorcalcium	0.0252
Schwefelsauren Kalk	1.6322
Kohlensauren Kalk	0.0343
Wasser	2.1006
	<u>100.000</u>

Von der klaren schwach gefärbten Mutterlauge erhielt man 288 C' mit 2182 Ctr. Salz aus 15582 C' Soolen.

Die Mutterlauge enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium	25.271
Bromnatrium	0.017
Chlorcalcium	0.116
Chlormagnium	0.531
Schwefelsauren Kalk	0.468
Salze	26.403
Wasser	73.597
	100.000

Der harte Pfannenstein löst sich zum Theil in Wasser, vollständig ohne bemerkbare Gasentwicklung in verdünnten Säuren; er enthält:

Chlornatrium	51.22
Chlorcalcium	1.55
Chlormagnium	0.50
Schwefelsauren Kalk	43.33
Eisenoxid mit Thonerde	1.50
Wasser	1.90
	100.00

In der Nähe von Sulz wird ein Salz und Gypshaltender Thon gegraben, der mit Mutterlauge benetzt zum Mergeln der Felder dient. Dass er hiezu sehr geeignet sein muss, geht aus seiner Zusammensetzung hervor, eine lange Erfahrung bestätigt es.

100 Theile dieser sogenannten unbenetzten Hallerde enthalten:

Thon	22.00
Eisenoxid mit Thonerde	7.51
Schwefelsauren Kalk	46.95
Kohlensauren Kalk	9.04
Kohlensaure Bittererde	9.88
Chlornatrium	1.09
Wasser	4.25
	100.72

6. Saline Wilhelmshall bei Rottenmünster.

Diese Saline wird von 4 Bohrlöchern an der Prim versorgt, die Soole ist klar und farblos, sie enthält:

Chlornatrium	25.6251
Schwefelsaures Natron	0.0051
Schwefelsauren Kalk	0.4613
Kohlensauren Kalk	0.0297
Chlormagnium	Spur
Salze	<u>26.1212</u>
Wasser	73.8788
	<u>100.0000</u>

Das Versieden der Soole findet theils in den Siedpfannen mit unmittelbarer Feurung Statt, theils in Dampfpfannen, die durch den Wasserdampf der Siedpfannen erwärmt werden, man erhält so das Siedsalz, und das etwas grobkörnigere Dampfsalz, neben einem gelben unreineren Bordsalz, welches als Viehsalz verbraucht wird. Es sind nun in 100 Theilen:

Siedsalz		Dampfsalz	
Chlornatrium	98.1617	Chlornatrium	96.3059
Schwefels. Natron	0.1602	Schwefels. Natron	0.0663
„ Kalk	1.1757	„ Kalk	1.7320
Kohlensauren Kalk	0.0656	Kohlensauren Kalk	0.0757
Chlormagnium	Spuren	Wasser	1.8201
Wasser	0.4388		<u>100.0000</u>
	<u>100.0000</u>		

Bordsalz	
Chlornatrium	96.0747
Schwefelsaures Natron	0.1684
Schwefelsauren Kalk	2.0480
Kohlensauren Kalk	0.1117
Bittererde	Spuren
Wasser	1.5972
	<u>100.0000</u>

Die Mutterlauge ist eine gelbliche Flüssigkeit etwas eisenhaltig; 15680 C' Soole gaben beim Versieden in 28 Tagen 250,949 Pfund Salz, 250 C' der untersuchten Mutterlauge und 30 Ctr. Pfannenstein.

Die Zusammensetzung der Mutterlaugen ist in 100 Theilen:

Chlornatrium	25.0080
Bromnatrium	0.0257
Chlorcalcium	0.4381
Chlormagnium	0.5138
Schwefelsauren Kalk	0.3317
Salze	<u>26.3173</u>
Wasser	73.6827
	<u>100.0000</u>

Der erhaltene Pfannenstein ist nicht hart, giebt ein etwas feuchtes Pulver, er besteht aus:

Chlornatrium	75.34
Chlorcalcium	0.24
Chlormagnium	0.64
Schwefelsauren Kalk	21.10
Eisenoxid mit Thonerde	0.58
Wasser	2.10
	<u>100.00</u>

7. Saline Wilhelmshall bei Schwenningen.

Hier sind 3 Bohrlöcher im Betrieb. Die Soole ist klar und trübt sich nur wenig beim Kochen, es wurde die Soole der Bohrlöcher Nro. 2 und 5 untersucht; sie enthält:

	Nro. 2.	Nro. 5.
Chlornatrium	25.1570	25.2794
Chlorcalcium	0.0134	0.0276
Schwefelsauren Kalk	0.4652	0.4553
Kohlensauren Kalk	0.0290	0.0278
Salze	<u>25.6646</u>	<u>25.7901</u>
Wasser	74.3354	74.2099
	<u>100.0000</u>	<u>100.0000</u>

Das Kochsalz ist theils feinkörniges (in 12 Stunden fabrizirtes) theils grobkörniges (in 18 Stunden fabrizirtes) Siedsalz (a und b), ferner in 24 Stunden fabrizirtes Dampfsalz c, und endlich Bordsalz d. Das grobkörnige Salz b ist besonders weiss, während a und c in grössern Massen einen sehr schwachen gelblichen Schein haben, d ist sehr gelb und ungleichförmig, giebt auch eine sehr trübe Lösung.

Die Salze bestehen aus:

	a
Chlornatrium	96.5050
Schwefelsauren Kalk	1.4136
Kohlensauren Kalk	0.0845
Wasser	1.9969
	<u>100.0000</u>

	b
Chlornatrium	97.8010
Chlorcalcium	0.0857
Schwefelsauren Kalk	0.3031
Kohlensauren Kalk	0.0050
Wasser	1.8052
	<u>100.0000</u>

	c
Chlornatrium	92.7806
Chlorcalcium	0.0806
Schwefelsauren Kalk	1.4457
Kohlensauren Kalk	0.0445
Chlormagnium	Spuren
Wasser	5.6486
	<u>100.0000</u>

	d
Chlornatrium	95.3833
Chlorcalcium	0.0991
Schwefelsauren Kalk	2.9438
Kohlensauren Kalk	0.2241
Wasser	1.3497
	<u>100.0000</u>

18580 C' Soole wurde in 30 Tagen eingedampft, und daraus 2720 Ctr. Salz, 32 Ctr. Pfannenstein und 375 C' Mutterlauge von schwach gelblicher Farbe erhalten, diese enthält in 100 Theilen:

Chlornatrium	24.9122
Bromnatrium	0.0135
Chlorcalcium	0.6444
Chlormagnium	0.4039
Schwefelsauren Kalk	0.3037
Salze	<u>26.2783</u>
Wasser	73.7217
	<u>100.0000</u>

Der Pfannenstein ist dem von Rottenmünster in seinem Verhalten durchaus ähnlich und hat auch eine gleiche Zusammensetzung, in 100 Theilen nämlich:

Chlornatrium	86.79 pc.
Chlorcalcium	0.92 pc.
Schwefelsauren Kalk	9.44 pc.
Eisenoxid	0.11 pc.
Wasser	2.74 pc.
	<u>100.00</u>

E. Concentration der Mutterlaugen.

Da unsre Soolen sehr rein sind, so enthalten die Mutterlaugen ausser Kochsalz nur wenige fremde Bestandtheile, wie Verbindungen von Magnesium oder Calcium, sowie Bromverbindungen. Um von solchen Verbindungen reichere Salzlaugen zu erhalten, besonders für medicinische Zwecke, sind die Mutterlaugen von Friedrichshall und von Clemenshall weiter eingedampft und dabei Mutterlaugen von folgender Zusammensetzung erhalten:

Von Friedrichshall:

	a	b
Chlornatrium	20.5392	10.005
Bromnatrium	0.1931	0.749
Chlorkalium	0.2839	1.229
Chlorcalcium	1.4686	4.898
Chlormagnium	3.1840	9.863
Schwefelsaurer Kalk	0.1940	0.097
Salze	25.8628	26.841
Wasser	74.1372	73.159
	100.0000	100.000

Von Clemenshall: a

Chlornatrium	20.9322
Bromnatrium	0.2405
Chlorcalcium	0.8062
Chlormagnium	3.5265
Chlorkalium	0.9000
Schwefelsauren Kalk	0.3113
Salze	36.7167
Wasser	73.2833
	100.0000

b

Chlornatrium	11.9084
Bromnatrium	0.7025
Chlorkalium	2.8200
Chlorcalcium	2.1747
Chlormagnium	9.5200
Schwefelsauren Kalk	0.1850
Thonerde	Spuren
Salze	27.3106
Wasser	72.6894
	100.0000

Natürlich würden auch die Mutterlaugen von den übrigen Salinen bei der Concentration ähnliche Flüssigkeiten geben, nur die Mutterlauge von Hall ist zu rein und besonders zu arm an Bromverbindungen, als dass es der Mühe werth wäre, sie zu concentriren. Das bei der Concentration abgeschiedene Kochsalz ist jedenfalls für technische Zwecke hinlänglich rein, lässt sich aber auch leicht so rein wie das Kochsalz erhalten.

Die für medicinische Zwecke am häufigsten angewendete Mutterlauge ist die von Kreuznach, die in fester Form als Mutterlaugensalz von dort versendet wird. Diese Kreuznacher Mutterlauge ist nach verschiedenen Analysen Brom- und Jodhaltig, daraus hat man geschlossen, dass das versendete Mutterlaugensalz auch Brom und Jod enthalte, dies ist aber in Bezug auf Jod wenn überhaupt wenigstens nicht immer der Fall; zerflossenes Mutterlaugensalz, welches ich durch Vermittlung des Hauses von Jobst in Coblenz aus Kreuznach bekommen hatte, zeigte keine Spur Jod, auch von andern Seiten hat sich diese Erfahrung bestätigt, dagegen enthält die Kreuznacher Mutterlauge allerdings Brom, und ist sehr reich an Chlorcalcium; nach einer genauen Analyse des Herrn Wechsler enthält diese Mutterlauge in 100 Theilen:

Chlornatrium	0.3891
Bromnatrium	0.6890
Chlorkalium	2.3833
Chlorcalcium	25.7026
Chlormagnium	3.7579
Eisenchlorid	0.009
Salze	32.9309
Wasser	67.0691
	<u>100.0000</u>

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg](#)

Jahr/Year: 1849

Band/Volume: [4](#)

Autor(en)/Author(s): Fehling Hermann

Artikel/Article: [2. Chemische Untersuchung der Soolen, des Koch- und Steinsalzes und der Siedeabfälle der K. Württembergischen Salinen 18-46](#)