sulfür (As_2J_3); hingegen pflegt Schwefelwasserstoffwasser erst eine Färbung und Fällung in der Flüssigkeit zu erregen, wenn man einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Essigsaures Bleioxyd bildet einen copiosen eigelben Niederschlag von Jodblei, und salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen gelblichweissen von Jodsilber. Weder pulveriges, noch gekochtes Amylum wird von der Flüssigkeit gebläuet, auch dann nicht, wenn man Schwefelsäure, aber wohl, wenn man concentrirte Salpetersäure hinzufügt. Schon die Farblosigkeit der Lösung zeigt die Abwesenheit des freien Jods, und da sich die Flüssigkeit an der Luft nicht färbt, so darf man annehmen, daß sie das Jodarsen in unverändertem Zustande enthalte. Eine Absorption von Sauerstoff aus der Atmosphäre findet deshalb nicht statt, weil, wenn man den an der Luft gestandenen Liquor mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt und den Niederschlag von Jodsilber durch ein Filtrum getrennt hat, die stark saure Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nur einen rein *eigelben* Niederschlag von *arsenigsaurem* Silberoxyd giebt.

Ueber den Brom- und Jodgehalt der beim Siedebetriebe auf den Königlich-Preussischen Salinen im Niedersächsisch-Thüringischen Haupt-Bergdistricte fallenden Mutterlaugen;

vom

Bergprobierer *Heine* in Eisleben.

Schon seit 4 Jahren wird im chemisch-metallurgischen Laboratorium zu Eisleben an den Soolen, Salzen und Abfällen der verschiedenen Salinen der preussischen Provinz Sachsen analysirt; über 150 Analysen sind bereits gemacht und die Resultate derselben an die Behörde eingesendet. Es möchte daraus hervorgehen, daß mit dieser Art Untersuchungen manche Erfahrung gemacht

worden ist, und daß man sich Mühe gegeben hat, nicht nur die anwesenden Stoffe aufzufinden, sondern auch ihrer Quantität nach möglichst richtig zu bestimmen, kann versichert werden. Im Verlauf der Analysen fand sich in den rohen Soolen stets so wenig Brom und Jod, den Reactionen nach zu urtheilen, daß an eine Mengenbestimmung gar nicht zu denken war; eben so wenig enthielten die meisten Salinenabfälle und die dargestellten Salzsorten. Nur in den Mutterlaugen ließen sich deutliche Reactionen wahrnehmen, indessen konnte doch durch das Verfahren nach Rose weder durch Ueberleiten von Chlor über das gefällte bromhaltige Chlorsilber noch durch Reduction desselben mittelst Zink und Wiegen des dargestellten Silbers eine bestimmbare Menge ermittelt werden.

Nach diesen Erfahrungen befremdete mich nicht wenig die Mittheilung von Analysenresultaten aus Elmerer Bade- und Trinksoolen, sowie aus einer Schönebecker Mutterlauge durch Hrn. Steinberg im 6. Hefte des 25. Bandes (1842) von Erdmann's und Marchand's *Journal für practische Chemie* S. 389. etc. In dieser Mutterlauge sollen fast so viel Bromverbindungen als Chlormetalle enthalten sein; denn Hr. Steinberg fand in 16 Unz. Mutterlauge 2487,2 Gr. feste Bestandtheile, wobei 1196,5 Chlormagnesium, 3,5 andere Chlormetalle und 1177,4 Brommagnesium und 1,27 Jodnatrium. Diese Mittheilung veranlaßte mich zur Wiederholung einiger Versuche und zur Bekanntmachung des Verfahrens, welches ich behufs quantitativer Bestimmung kleiner Mengen Brom angewendet habe. Schon vor Wiederholung von Versuchen hatte ich die Ueberzeugung, daß sich Hr. Steinberg geirrt haben müsse; denn wenn es wahr wäre, daß so viel Brom in den Mutterlaugen enthalten wäre, so müßten nicht nur die rohen Soolen, sondern auch alle Siedeabfälle und nicht weniger auch das Kochsalz reich an Brom sein. Da jede Spur von Brom sehr leicht zu entdecken ist und da es im Kochsalz und in den Soolen nachzuweisen eine Menge vergeblicher Ver-

suche von verschiedenen Chemikern gemacht sind, so muß wohl der Bromgehalt hier sehr unbedeutend sein. Bei dem so sehr verschiedenen Atomgewichte des Chlors (221), des Broms (469) und des Jods (789) hätte bei einigermaßen bedeutendem Brom- und Jodgehalte keine Analyse treffen können und auf die angegebenen Resultate der hiesigen Arbeiten wäre gar kein Werth zu legen, wenn der Bromgehalt als Chlor in Rechnung gebracht worden wäre. Dennoch wiederholte ich zunächst den Versuch zur Bestimmung des Broms auf dem von Hrn. Steinberg gewählten Wege nach Rose's Handbuch durch Chlor, und zwar mit Schönebecker Mutterlauge. Gegen 3 Grm. Chlorsilber, erhalten durch Fällung des Chlors aus Schönebecker Mutterlauge durch salpetersaures Silberoxyd, Trocknen und Schmelzen, wurden in Stückchen zerschnitten, einem Strome von Chlorgas über eine Stunde lang ausgesetzt und dabei fortwährend geschmolzen erhalten. Das Chlorsilber hatte an Gewicht noch nicht 1. Milligrm. verloren, was nur auf Spuren von Brom deutete. Der Salinen-Expectant Hr. Grund hatte von der Sorte Mutterlauge, welche Hr. Steinberg als die untersuchte bezeichnet, kürzlich eine Probe von Schönebeck mitgebracht; sie wurde qualitativ auf die weiter unten zu beschreibende Art mit Aether und Chlorwasser untersucht, ergab aber nicht mehr Brom der erhaltenen Reaction nach, als die hier analysirten 2 Sorten Schönebecker Mutterlaugen. Hr. Steinberg hat wohl die festen Bestandtheile durch Abdampfen etc. zu oberflächlicher Controle gar nicht bestimmt, sonst müßte er die Analysenfehler gefunden haben. Sollte er nicht an die Flüchtigkeit des Chlorsilbers gedacht, sondern vielleicht lebhaft Chlor entwickelt und heftige Hitze in kurzen Röhren angewendet, dabei aber viel Chlorsilber verflüchtigt und das auf Rechnung ausgetriebenen Broms gesetzt haben?

Auf folgende Art versuchte ich den Bromgehalt aus den Mutterlaugen quantitativ zu bestimmen. Die qualitative Probe auf Brom ist bekannt, sie besteht darin,

dafs man zu der Auflösung der Brommetalle eine Aetherschicht bringt, vorsichtig Chlorwasser zusetzt und der Flüssigkeit einige Ruhe läfst; es legt sich der Aether oben auf. Er ist ungefärbt wenn kein Brom, schwach gelb gefärbt, wenn wenig, schwach oder stark braun gefärbt wenn mehr Brom vorhanden ist. Sollte diese Probe zu quantitativen Ermittlungen gebraucht werden, so war Mehres zu berücksichtigen. Zunächst mußte ermittelt werden, ob die mitunter gelb gefärbten Mutterlaugen auch den Aether färbten; Versuche mit Aether zeigten, dafs dies nicht der Fall war. Setzte man Chlorwasser zu den Mutterlaugen, so wurden sie sogar mehr oder weniger entfärbt, ein Beweis, dafs die gelbe Farbe von organischen Stoffen herrührt. — Es ist ferner bekannt, dafs der Aether eine schwache gelbe Färbung annimmt, wenn er mit Chlorwasser geschüttelt wird; es mußte ausgemittelt werden, ob schon wenig Chlorwasser diese Färbung hervorruft oder ob nur grofse Mengen so einwirkten. Es konnte schon eine ziemliche Menge Chlorwasser angewendet werden, ehe der Einfluß auf die Farbe des Aethers merklich war. — Sollte auf Quantitäten von Brom mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, so mußte man soviel Chlorwasser anwenden, dafs *alles Brom* frei gemacht und vom Aether angesammelt wurde. Diese Menge war also auszumitteln, namentlich durch Zusatz von weniger oder mehr Chlorwasser zu Flüssigkeiten von gleichem Bromgehalte und durch Vergleichung der Aetherfärbungen*). Es war die Flüchtigkeit des Broms und des Aethers zu berücksichtigen; daher mußten die Gläser sehr gut und sehr schnell verschlossen, auch fast ganz angefüllt werden. — Endlich war es nöthig zu allen Versuchen gleiche Mengen Aether etc. und gleich gefärbte (oder vielmehr ungefärbte), auch gleich grofse Gläser anzuwenden, damit die Aetherschicht gleich stark und hoch bei allen Versuchen war.

Zunächst bereitete ich mir eine Reihe Flüssigkeiten

*) Es ist nöthig, möglichst *starkes, frischbereitetes* Chlorwasser anzuwenden.

von bestimmtem Bromgehalte, ich löste nämlich in je 25 Grm. destillirtem Wasser 5 bis 50 Milligrm. Bromkalium, von 5 zu 5 Milligrm. zunehmend, auf; es entstand daher eine Reihe gleich große Probegläser von weißem Glase, welche in gleich viel Wasser (25 Grm.) 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 und 50 Milligrm. Bromkalium enthielten. Auf diese Lösungen wurden, schnell über ein und dasselbe Glasgefäß gemessen und unter sofortiger Schließung des Glases, gleiche Mengen Schwefeläther geschüttet. Dasselbe Gefäß, welches zur Abmessung des Aethers diente, reichte auch nach vorher gemachten Versuchen, zur Abmessung der Chlorwassers, indem die an Brom reichste Lösung durch mehr Chlorwasser den Aether nicht dunkler färbte. Die Eintragung des Chlorwassers in die Gläser geschah ebenfalls sehr schnell durch 2 Personen. Nun wurde tüchtig geschüttelt, bald schwamm der Aether oben und man erhielt eine schöne, außerordentlich regelmässige Farbenskala von Gelb ins Braune, ein Beweis, daß die Lösungen zum Vergleich dienen konnten. Ueber 50 hinaus möchten die Vergleiche unsicherer werden, weil dann die Nüancen von 5 zu 5 Milligrm. Bromkaliumgehalt nicht mehr so gut in dunklerer Farbe zu unterscheiden sind. Nebenbei geht daraus hervor, daß 5 Milligrm. Bromkalium = 3,3 Milligrm. Brom in 25 Grm. Wasser gelöst, also in 7600facher Verdünnung, auffallend reagiren, daß die Grenze der Empfindlichkeit also noch viel weiter, jedenfalls über 2000facher Verdünnung liegt.

Sobald die Farbenskala hergestellt war, wurden auch sogleich und in größter Eile die bereits früher vorgeordneten, jenen ganz ähnlichen, mit Mutterlauge und Aether gefüllten Gläser mit Chlorwasser geschüttelt und die erhaltenen Farbennüancen mit den Probegläsern verglichen. In jedem Glase befanden sich gleiche über ein Gefäß von 25 Grm. Wasserinhalt gemessene Volumina Mutterlauge von den verschiedenen Salinen und ebenso große Mengen Aether und Chlorwasser wie in den Probeflüssigkeiten wurden auch hier zugesetzt. Das wirkliche Gewicht jeder Mutterlauge berechnete sich aus deren specifischem Gewichte.

Die ganze Operation des Vergleichens der Aetherfärbungen, incl. Hervorrufung der Farben bei den Probenflüssigkeiten durch Schütteln dauerte für die untersuchten sämtlichen Mutterlaugen nicht länger als $\frac{1}{4}$ Stunde, weil Alles vorher präparirt war und 2 Personen Hand anlegten. Ich bemerke dies darum, weil nach längerer Zeit die Färbung des Aethers abnimmt und nach 12 bis 16 Stunden ganz verschwindet, damit ein derartiger Einwand das Verfahren nicht mehr als es verdient, in Schatten stellen kann. Die Resultate waren:

Spec. Gew.	Mutter- lauge Grm.	von der Saline	entsprech einer Probe- flüssigkeit von Brom- kalium Milligrm.	folglich hält die Mutter- lauge Brom- kalium Procente	Bemerkungen.		
1	1,255	31,375	Halle	41	0,131	0,087	Die mit einem * bezeichneten Proben lieferten beim Schütteln einen Schaum, der in der Aetherschicht schwamm und das Vergleichen der Farben etwas behinderte; indessen dürfte der Fehler jedenfalls unerheblich sein. Der geringere Bromgehalt der stärksten Mutterlaugen (nach Abscheidung des gelben Salzes) läßt sich wohl dadurch erklären, daßs etwas Brommetalle in das gelbe Salz mit übergegangen sind, und wirklich kann man Brom im gelben Salze nachweisen.
2	1,259	31,475	»	40	0,127	0,085	
3	1,233	30,925	Dürrenberg	41	0,133	0,088	
4	1,265	31,625	»	30*	0,095	0,063	
5	1,270	31,750	Kösen	36	0,113	0,075	
6	1,315	32,875	»	35*	0,107	0,071	
7	1,259	31,475	Stafsforth	35	0,111	0,074	
8	1,303	32,575	Artern	32	0,098	0,065	
9	1,250	31,250	Schönebeck	29	0,093	0,062	
10	1,273	31,825	»	33	0,104	0,069	

Wo der Bromgehalt wie hier, nicht bedeutend ist, erscheint die von mir zur Quantitätsermittlung versuchte Bestimmung durch Farbenskalen sicherer als die analytische Bestimmung aus dem Bromsilberhaltigen Chlorsilber nach Rose.

Mindestens eben so scharf, wenn nicht noch schärfer, läßt sich das Jod in Flüssigkeiten durch die bekannte Methode mit Stärkemehlösung und Salpetersäure, bestimmen, zwar giebt ein starker Chlorgehalt (was bei Soolen- u. Salzproben von Salinen immer der Fall ist) ein Hinderniß ab, indessen habe ich mich doch durch Zusatz von $\frac{1}{30000}$ Jodkalium zu einer Mutterlauge überzeugt, daß die Reaction durch Stärkemehl und Salpetersäure eintrat. Eine deutliche Reaction auf Jod habe ich nur bei den beiden Mutterlaugen von Halle bekommen, bei allen übrigen gar keine oder doch so mangelhaft, daß das Vorhandensein von Jod nicht ausgesprochen werden kann.

Chemische Untersuchung von Kochsalz;

von

Rudolph Brandes.

Ich hatte besondere Veranlassung, das auf der Saline in Salzuflen fabricirte Kochsalz einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, namentlich in Bezug auf den Wassergehalt desselben. Da diese Arbeit für verwandte Fälle vielleicht einiges Interesse darbieten möchte, so theile ich solche dem Wesentlichen nach mit. Sie bildet einen vielleicht nicht uninteressanten Beitrag zur Fortsetzung der von Hrn. Hofrath Dr. Wackenroder im *Bd. XVII. 2. R. S. 300 dieses Archivs* mitgetheilten Untersuchungen über Soole und mehrere Kochsalzarten.

Die Bestimmung des Wassergehaltes des völlig reinen Kochsalzes hat keine Schwierigkeiten, da der Wassergehalt von dem Chlornatrium völlig sich abscheiden läßt. Anders ist es mit dem Kochsalze, wie es von den