

Natürliche Soda.

Von

G. Lunge.

Bis vor Kurzem schien es, als ob die „natürliche Soda“ dazu bestimmt wäre, angesichts der enormen Ausdehnung der Fabrication von künstlicher Soda, ihre ohnehin jetzt so unbedeutende Rolle in der Industrie völlig einzubüssen und zu einer mineralogischen Curiosität zu werden, jedenfalls abgesehen von ganz localen Verwendungen. Die uralte Gewinnung von „Széksó“ in Ungarn (vgl. meine „Sodaindustrie“ II, 259) hat völlig aufgehört; ägyptische Trona ist gewiss schon seit langer Zeit nicht mehr nach Europa (ausser etwa nach Kreta) gekommen, die indische Natursoda überhaupt nie. Andererseits hörte man zwar oft genug von enormem Vorkommen von Soda in fester und gelöster Form in den westlichen Staaten der nordamerikanischen Union; da aber, trotz vielfältiger Ankündigungen, diese Soda selbst auf den amerikanischen Märkten nie zum Vorschein kam, so mag wohl ziemlich allgemein eine sehr skeptische Anschauung über die Bedeutung dieser Vorkommen Platz gegriffen haben. Die sehr gründlichen Untersuchungen des amerikanischen Staatsgeologen T. M. Chatard über diesen Gegenstand scheinen in Europa so gut wie unbekannt geblieben zu sein; in den technischen Zeitschriften und Jahresberichten sind sie kaum oder gar nicht erwähnt. Da ich mich nun auch aus anderen Quellen überzeugt habe, dass die natürliche Soda von Nordamerika in der That eine sehr grosse Bedeutung hat und vermuthlich schon in naher Zukunft, jedenfalls aber später den Weltmarkt erheblich beeinflussen wird, da ferner Chatard, abgesehen von seinen authentischen Mittheilungen über die amerikanischen Vorkommen, auch alle übrigen bekannten Fundorte von natürlicher Soda besprochen und dabei einen früher allgemein verbreiteten, auch in dem betreffenden Capitel meiner „Sodaindustrie“ wiedergegebenen Irrthum berichtigt hat, so scheint es mir angebracht, zunächst aus seiner, in Europa ziemlich schwer zugänglichen Schrift (Natural Soda, its occurrence and utilization, Extract from Bulletin No. 60, U. S. Geological Survey 1887—1888) einen ausführlichen Auszug zu geben, und hieran einige Mittheilungen zu knüpfen, die ich aus anderen zuverlässigen Quellen geschöpft habe, aus denen auch die in meinem Laboratorium analysirten Proben von Wasser und Salz stammen.

Es sei vorausgeschickt, dass die in dem „grossen Bassin“ zwischen den Rocky Mountains und der Sierra Nevada befindlichen alkalischen Seen und Salzablagerungen zwar schon lange bekannt waren, aber so wenig ausgenutzt wurden, dass die geologische Aufnahms-Behörde der Vereinigten Staaten (United States Geological Survey) eine gründliche Untersuchung der Sachlage beschloss und durch Herrn Chatard in den Jahren 1886 und 1887 an Ort und Stelle ausführen liess. In seinem oben angeführten Berichte begnügt sich aber Chatard nicht mit der Besprechung des von ihm selbst Gesehenen, sondern gibt eine vollständige, 101 Druckseiten umfassende Abhandlung über natürliche Soda. Den Anfang derselben, in dem er nur sonst schon Bekanntes oder Zugängliches über die natürliche Soda im Allgemeinen und über die Eigenschaften des Natriumsulfats, Chlornatriums, normalen Natriumcarbonats und Natriumbicarbonats anführt, übergehen wir. Doch muss erwähnt werden, dass Chatard eine Reihe von Versuchen darüber angestellt hat, in welchem Grade die Anwesenheit von NaCl die Löslichkeit von Na_2CO_3 in Wasser beeinflusst. Er kommt zu dem Schlusse, dass es am günstigsten ist, wenn auf eine bei $31,3^\circ$ gesättigte Sodalösung (mit 30,045 Proc. Na_2CO_3) ein Drittel vom Gewichte des gelösten Na_2CO_3 an NaCl kommt; alsdann wird fast ebensoviel Na_2CO_3 ausgefällt wie bei grösserem Zusatz von NaCl, während doch die ausgefällte Soda noch nicht durch Kochsalz verunreinigt ist; die übrig bleibende Lösung enthält etwas über 19 Proc. Na_2CO_3 und 13 Proc. NaCl. Diese Beobachtung ist von Werth für die fractionirte Krystallisation von Lösungen, die beide Salze enthalten, wie es bei den alkalischen Seen regelmässig der Fall ist. (Ausführlichere Beobachtungen über die Löslichkeit von Na_2CO_3 und NaHCO_3 hat übrigens K. Reich angestellt, Monatsh. f. Chem. 1891, 12, 464.)

Wichtig und hier ausführlicher wiedergegeben sind Chatard's Untersuchungen über das sogenannte Sesquicarbonat, das man bisher in der „Trona“ angenommen hat und das R. Hermann (J. pr. Ch. 26, 312), Winkler (Buchner's Rep. f. Pharm. 48, 215) u. A. künstlich erhalten haben wollen. Nach Chatard finde sich aber eine Verbindung, der man diesen Namen und die Formel $(\text{Na}_2\text{O})_2(\text{CO}_2)_3(\text{H}_2\text{O}) = \text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{NaHCO}_3$ oder $\text{Na}_4\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_9$ geben könnte, weder in der Natur vor, noch könne man sie als eine künstlich dargestellte bestimmte Verbindung betrachten, und habe man es dabei immer

nur mit zufälligen Gemengen zu thun gehabt. Zwar hatte man auf Klaproth's Analyse hin der Trona die Formel Na_2CO_3 , 2 NaHCO_3 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ gegeben, aber bei Revision und Nachrechnung der zahlreichen in der Literatur zerstreuten Analysen findet sich nur eine einzige, die einigermaassen damit stimmt; sie passen alle besser auf Gemenge von „Urao“ mit sehr verschiedenen grossen Mengen der beiden anderen Carbonate. Bei Wiederholung der Darstellungsmethode von Winkler (s. o.) bekam man ein unzweifelhaftes Gemenge, kein einheitliches Salz. Chatard schliesst, dass in allen vorliegenden Fällen ein Vier-Drittel-Carbonat vorhanden ist von der Formel Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2 \text{ H}_2\text{O}$, wie es unter dem Namen Urao in Venezuela vorkommt und von Faxar (Ann. Chim. [2] 2, 432) und Boussingault (das. 29, 110) analysirt, auch von Mondésir (Compt. r. 1887, 104, 1505) neuerdings künstlich erhalten worden ist. Chatard findet ganz dasselbe durchaus einheitliche und deutlich charakterisirte Salz in den aus dem Wasser von Owen's Lake (s. u.) dargestellten Producten und schlägt vor, den Namen Urao jenem $\frac{4}{3}$ -Carbonat als allgemeine Bezeichnung zu belassen. Die theoretische Zusammensetzung desselben würde demnach 41,15 Proc. Na_2O , 38,94 Proc. CO_2 und 19,91 Proc. H_2O , oder aber 46,90 Proc. Na_2CO_3 , 37,17 Proc. NaHCO_3 und 15,93 Proc. H_2O betragen; selbst die unreinen Salze der Fabrikation bei Owen's Lake nähern sich dieser Zusammensetzung schon ganz bedeutend, und die reineren Producte stimmen fast ganz damit. Ebenso liess sich Urao durch freiwillige Verdampfung von Lösungen erhalten, die NaHCO_3 , Na_2CO_3 und NaCl enthielten, am besten im Verhältnisse von 10,5 g NaHCO_3 , 53 g Na_2CO_3 , 58,5 g NaCl (das Kochsalz ist nicht unbedingt nöthig, befördert aber die Ausscheidung von Urao bedeutend); sogar Lösungen von reinem Na_2CO_3 , die der Luft längere Zeit ausgesetzt werden und dabei Kohlensäure aufnehmen, geben Krystalle von Urao.

Das specifische Gewicht des reinen Urao, in Benzol genommen, ist nach Chatard 2,1473 bei $21,7^\circ$. Seine Krystallform ist schon 1825 von Haidinger, dann 1887 von Zepharovich (Zschr. f. Krystallogr. 13, 135) und mit dem von Chatard dargestellten Salze von Ayres (Amer. J. of Science, Juli 1889, 38, 65) bestimmt worden.

Chatard bespricht ferner die sämtlichen wichtigeren Fundorte von natürlicher Soda. Ich gebe hiervon einen Auszug mit

Auslassung dessen, was schon in meiner „Sodaindustrie“ S. 253 bis 260 genügend beschrieben ist.

Über das Vorkommen in Ungarn wird nichts Neues berichtet, ebenso wenig über dasjenige in Egypten, abgesehen von einer weiteren Analyse von Remy (J. f. pr. Ch. 57, 321)¹⁾; dasjenige in Armenien wird etwas ausführlicher als bei mir nach derselben Quelle (Abich, J. f. prakt. Ch. 38, 4) beschrieben; ebenso das von mir kurz erwähnte Vorkommen in Venezuela (vgl. oben die Quellenangaben), von dem der Name „Urao“ ursprünglich herkommt. Es ist ein kleiner See im Thale La Lagunilla, 48 engl. Meilen von Merida, in der Provinz Maracaibo, der in der Regenzeit 210 m lang, 106 m breit und 3 m tief ist, aber auch im Sommer nie ganz austrocknet. Das Wasser ist grünlich gelb, von seifigem Anfühlen, alkalischem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Im Sommer krystallisirt am Boden ein Salz, das die Indianer alle zwei Jahre durch eine eigenthümliche, von Boussingault beschriebene Tauchmethode unter der darüber befindlichen Kruste von Gay-Lussit hervorholen. Die Ausbeute an Urao beträgt 45 bis 70 t; es wird zur Herstellung eines Tabaksextractes, Mo genannt, benutzt. (Analysen in meiner „Sodaindustrie“ II, 257.)

Ich schiebe hier Mittheilungen über Sodalager in Indien ein, die nicht von Chatard, sondern aus einem amtlichen englischen Berichte stammen (J. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 874), in Ergänzung des in der „Sodaindustrie“ II S. 257 u. 258 Gegebenen. In allen Bezirken Indiens finden sich Salzauswitterungen am Boden, bekannt als „Dhobies-Erde“ und seit alter Zeit zum Waschen, Färben, zur Fabrikation von Glas und Seife u. dgl. benutzt. In den nordindischen Bazaars wird ein solches Salz als „Sajji-Mati“ verkauft, das oft aus mehr Sulfat und Chlorid als Carbonat besteht. In Südindien, im District von Salem, findet sich ein Gemenge von Natriumcarbonat mit Sand, etwas organischer Substanz und Kochsalz; nach Analysen von Hooper wechselte

¹⁾ Chatard rugt, dass ich die Entfernung der Sodaseen vom Nil = 5 Meilen angegeben habe, während es doch 30 Meilen seien; dies ist eine Verwechselung von deutschen und englischen Meilen. Das Citat von Landerer's Arbeit (Wagner's Jahresb. 1856 S. 68), das in der deutschen Ausgabe meiner „Sodaindustrie“ richtig ist, lautet in der englischen Ausgabe irrigerweise 1858, weshalb Chatard es nicht auffinden konnte; das Generalregister hätte ihn darüber belehren können. Ich verweise übrigens in Bezug auf das ägyptische Vorkommen auch auf die soeben in der Chemiker-Zeitung (1892, 1645) erschienenen Mittheilungen von Sickenberger.

der Gehalt von sieben verschiedenen Mustern zwischen 18,11 und 57,19 Proc. Na_2CO_3 , und liesse sich in Salem daraus Krystallsoda bereiten, die im Preise mit der aus England eingeführten concurren könnte.

Über Mexiko erwähnt Chatard nichts. Nach A. Keller (Chemzg. 1890, 921) kommen im Thale von Mexiko Seen vor, die öfters Überschwemmungen verursachen und dabei eine „tequesquite“ genannte Kruste zurücklassen, bestehend aus Natriumcarbonat mit Kochsalz, ein wenig Salpeter, Gyps, Sand und Erde. Die nördlich des Texcoco-sees auftretenden Krusten sind reicher an Kochsalz, die südlichen reicher an Soda. Die Compania de Real del Monte y Pachuca in Texcoco verarbeitet die salzreichere Waare in folgender Art. Sie wird in Wasser aufgelöst, die geklärte Lösung an der Sonne verdunstet und dadurch viel Kochsalz erhalten, das roth gefärbt ist (siehe am Schlusse dieses über die Ursache der Färbung); die Mutterlauge lässt man in ein überdachtes Becken abfliessen, wo sie sich abkühlen kann und dann Soda abscheidet („sosa bruta“). Die neue Mutterlauge gibt an der Sonne verdunstet wieder Kochsalz, im Schatten wieder Soda u. s. f. Aus der „sosa bruta“ bekommt man durch einmaliges Umkrystallisiren mit etwas Chlorkalkzusatz reine Krystallsoda. 1 carga tequesquite (etwa 150 k) liefert im Durchschnitt 3 arroba (à $12\frac{1}{2}$ k) Salz und 2 arroba Soda. Der südlich von Texcoco gefundene sodareichere tequesquite scheint von den Bewohnern ohne Reinigung direct für ihre Zwecke verwendet zu werden. (Einer irgend grösseren Entwicklung ist dieses Vorkommen wohl kaum fähig.)

Weitaus am wichtigsten sind natürlich Chatard's Mittheilungen über das Vorkommen der natürlichen Soda in Nordamerika, und hier lassen sie alles Frühere als veraltet erscheinen. Natürlich hatten schon frühere amtliche Expeditionen zur Erforschung und Aufnahme des Great Basin die Sodalager und Sodaseen besucht und auch Privatleute hatten sie nicht übersehen; aber das Fehlen von Transportgelegenheiten hatte bisher die Verwerthung dieser Vorkommen durchaus zurückgehalten. Dies ist jetzt anders geworden, da die Eisenbahnen an verschiedenen Orten ganz nahe herangekommen sind. Es ist jetzt in der That zeitgemäss, alle wichtigeren Vorkommen der Art näher zu beschreiben, und soll dies nun in kurzem Auszuge aus Chatard's Aufsatz geschehen.

1. Territorium Wyoming. Hier finden sich verschiedene Ablagerungen von Soda an

der Union Pacific Railway. 13 engl. Meilen südlich von Laramie, zugänglich durch eine Zweigbahn, befindet sich ein Complex von 2000 acres (800 ha), enthaltend fünf miteinander in Verbindung stehende Seen, die „Union Pacific lakes“, von denen vier mit fester Soda gefüllt sind, während der fünfte eine gesättigte Lösung bildet. Der Boden rings herum ist mit Glaubersalz imprägnirt. Die „Soda“ dieser Seen ist ebenfalls Glaubersalz, wie es folgende Analysen zeigen:

	a	b	c
Na_2SO_4	44,55	41,41	39,78
H_2O	54,98	54,79	59,66
Unlösliches	0,47	3,80	0,56

Die Eisenbahngesellschaft erbaute an Ort und Stelle eine kleine Fabrik, welche das Glaubersalz nach dem Leblanc-Verfahren in kaustische Soda umwandelte; Kohle und Kalkstein finden sich in der Nähe. Die Fabrik arbeitete vom Juli 1884 bis Januar 1885 und producirte im Ganzen 30 t Ätznatron, dann wurde sie angeblich wegen Fehlern in der Anlage eingestellt. Die grösste Schwierigkeit (wie vorauszusehen!) machte das im Glaubersalz enthaltene Wasser. [Man darf wohl die Einführung einer auf dieses Vorkommen begründeten Sodaindustrie, bei den dort unverhältnissmässig hohen Kosten des Leblanc-Verfahrens, für aussichtslos halten.]

Ganz ähnliche Ablagerungen finden sich in den 3 Sodaseen von Donney, 18 Meilen südwestlich von Laramie, zusammen 520 acres (etwa 200 ha), von 1,5 bis 3,3 m mächtig; ein in der Nähe erbohrter artesischer Brunnen zeigte einen Gehalt von 2,86 Proc. Na_2SO_4 und 1,10 Proc. NaCl , während in den Seen das Chlornatrium bis auf Spuren fehlt.

In dem Sweet Water-Thal, in Carbon County, 50 Miles nördlich von Rawlins, sind vier zum Theil ganz mit Salz ausgefüllte Seen, die „Dupont lakes“. Die Bohrlöcher haben eine Mächtigkeit der Salzschrift von 1,8 m bis 4,2 m gezeigt; der Gehalt an Na_2CO_3 wechselt z. B. im Omaha claim von 24,6 bis 41,5 Proc.; das Wasser selbst hat dort 133 g Na_2CO_3 im Liter; daneben kommt aber auch viel Sulfat und Chlorid vor, namentlich tiefer unten. Umstehende Analysen verschiedener Proben zeigen dies deutlich (ich gebe nur einige wenige der im Original enthaltenen).

Wie man sieht, kommt neben dem Natriumcarbonat stets so viel Sulfat vor, dass an eine Trennung durch fractionirte Krystallisation wohl nicht zu denken ist. Zwar findet sich ganz in der Nähe Kalkstein und ein Kohlenflötz von 2,4 m Mächtigkeit, aber an eine Verarbeitung durch das Leblanc-

	An der Oberfläche gesammelt	Getrocknetes Salz (Omaha)	Getrocknetes Salz (New York)	Getrocknetes Salz (Wilmington)
Natriumsulfat	25,75	59,29	72,40	39,04
Natriumchlorid	2,13	0,65	2,52	1,83
Natriumcarbonat	30,62	27,60	5,10	59,00
Natriumbicarbonat	30,09	—	—	—
Wasser	9,01	—	—	—
Unlösliches	2,61	1,20	19,03	9,23

Verfahren ist doch nicht zu denken, schon wegen des (bis 56 Proc. steigenden) Wassergehaltes; auch sind zur Zeit die Kosten des Transportes dort (wie überhaupt in Wyoming) viel zu hoch. Vor Ausdehnung des Eisenbahnnetzes nach dieser Gegend ist an eine Ausbeutung aller dieser Vorkommen nicht zu denken [auch späterhin kaum!].

Wenn wir von Wyoming nach Westen gehen, finden wir zwar viele Vorkommen von mehr oder weniger alkalischen Salzen, die in den früheren Regierungsberichten beschrieben sind; aber keines derselben ist von Bedeutung, bis wir zu den Sodaseen von Ragtown im Staate Nevada kommen. In der Wüste Carson, 2 Miles nordöstlich von Ragtown, finden sich zwei Seen, deren grösserer eine Oberfläche von $268\frac{1}{2}$ acres (= 107,5 ha) hat. Sie sind mit einem 24 m über das umliegende Land emporragenden Rand umgeben, während der Wasserspiegel 50 m darunter, also ca. 26 m unter der Oberfläche der Wüste liegt; die grösste Tiefe ist 43 m, also 69 m unter der Oberfläche des Landes. Zuflüsse oder Abflüsse sind nicht sichtbar. Ohne allen Zweifel sind es Krater von erloschenen Vulkanen, die unterirdische Zuflüsse haben. Nach Analysen von Chatard (der die Seen 1887 besuchte) enthält das Wasser des grösseren Sees 30 m unter der Oberfläche (die dort auch gegebene Analyse des 0,3 m vom Wasserspiegel entnommenen, augenscheinlich durch Mutterlaugen von der Fabrik verunreinigten Wassers lasse ich aus):

Spec. Gew. bei $19,8^{\circ}$: 1,0983.

	im Liter	Proc. des Trocken- rückstandes
Si O ₂	0,310 g	= 0,25
Mg CO ₃	0,945	= 0,75
K Cl	5,094	= 4,06
Na Cl	68,957	= 54,88
Na ₂ SO ₄	18,800	= 14,96
Na ₂ B ₄ O ₇	0,423	= 0,34
Na ₂ CO ₃	15,484	= 12,32
Na H CO ₃	15,631	= 12,44
	125,644 g	= 100,00

Zwei Fabriken befinden sich dort, die beide nach der gleichen Methode arbeiten.

An den Ufern des grösseren Sees sind durch kleine, in den See laufende Deiche diesem selbst eine Zahl rechteckiger Becken abgewonnen worden, von denen einige zum Abdampfen durch Sonnenhitze, die anderen zum Krystallisiren dienen. Ein am Ufer entlang laufender Graben dient zur Speisung der ersteren, aus denen wieder die Krystallirbecken gespeist und immer 30 bis 38 cm tief gefüllt gehalten werden. Während der Abdampfung färbt sich die Lauge tief roth (s. u.). Bei 30° B. beginnt die Krystallisation, die man sorgfältig überwacht, um die Soda nicht zu sehr durch Sulfat und Kochsalz verunreinigen zu lassen. Letzteres kündigt sich durch das Auftreten glänzender Würfel an der Oberfläche an, ersteres ist nicht so einfach zu entdecken; eine plötzliche Temperaturniedrigung führt am leichtesten dazu. Man hilft dem ab, indem man mehr Lauge oder Seewasser zulaufen lässt, um das Kochsalz wieder aufzulösen, und nöthigenfalls vorher etwas Mutterlauge ablässt. Die Krystallisation geht fort, bis sich am Boden eine Kruste von 12 bis 33 mm Dicke gebildet hat. Man lässt dann die Mutterlauge in den See ablaufen, nimmt die Salzkruste heraus und lässt sie in Haufen abtrocknen. Man nennt sie dann „Sommer-soda“. Sie wird in Öfen zur Austreibung des Wassers erhitzt und in Säcken als „Soda-ash“ (calcinierte Soda) versendet. Der Ofen ist ein Flammofen mit eiserner Sohle; die Flamme geht über den Herd, dann durch zwei Seitenzüge unter demselben zur Feuerbrücke zurück und schliesslich durch einen Mittelkanal unter dem Herde wieder nach hinten in den Kamin. Als Brennmaterial dient das Salbeigestrüpp der Nachbarschaft. Das Salz wird durch eine Öffnung im Gewölbe eingetragen, auf dem Herde ausgebreitet und unter öfterem Umwenden bis zur Trockne erhitzt, was sehr leicht von Statten geht, da es das Wasser leicht abgibt und nicht schmilzt oder auch nur zusammensintert, ausser bei sehr unvorsichtiger Feuerung. Man macht meist 9 Operationen in der Woche und erzeugt jährlich 450 t, könnte aber leicht viel mehr machen.

Der kleine See hat eine ganz andere Beschaffenheit und erfordert eine ganz verschiedene Arbeitsweise. Der eigentliche See ist schon verschwunden; im mittleren Theile der Höhlung befinden sich einige als Abdampf-becken dienende Gruben und ein durch Quellen gespeistes Süsswasserbecken, vermittle des dessen der augenscheinlich wesentlich aus Krystallsoda (Na₂ CO₃, 10 H₂ O) gebildete Ringwall aufgelöst und die Lösung in den Gruben durch Abdampfen wieder zur

Krystallisation verdampft wird. Da sehr wenig Bicarbonat vorhanden ist, so entsteht keine „Sommersoda“, sondern man lässt die Verdampfung fortgehen, bis im Januar bei der dann vorherrschenden niedrigen Temperatur sich eine Kruste von 25 bis 30 cm Krystallsoda („Wintersoda“) gebildet hat, der übrigens ein wenig „Sommersoda“ beigemengt ist. Man häuft diese bis zur warmen Jahreszeit auf und lässt sie dann in dünnen Schichten in Trockenschuppen verwitern; man erhält so etwa 300 t jährlich.

Die „Sommersoda“ besteht aus 44 bis 45 Proc. Na_2CO_3 mit 34,7 bis 34,9 NaHCO_3 und etwas über je 1 Proc. Na_2SO_4 und NaCl und etwa 16 Proc. Wasser; sie ist augenscheinlich „Urao“. Die an den Markt kommende Soda scheint doch erheblich mehr Sulfat zu enthalten. Jedenfalls ist an eine grosse Fabrikation daselbst nicht zu denken; höchstens liesse sich der jetzige Ertrag verdoppeln.

In Californien findet sich zunächst der Mono-See in Mono County. Das Wasser dieses grossen Sees hat eine für die Verwerthung sehr günstige Beschaffenheit, nämlich:

Spec. Gew. bei $15,5^\circ$: 1,045.

	im Liter	Proc. des Trocken- rückstandes
SiO_2	0,0700 g	= 0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0030	= 0,005
CaCO_3	0,0500	= 0,09
MgCO_3	0,1928	= 0,36
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,2071	= 0,39
KCl	1,8365	= 3,44
NaCl	18,5033	= 34,60
Na_2SO_4	9,8690	= 18,45
Na_2CO_3	18,3556	= 34,33
NaHCO_3	4,3856	= 8,20
	53,4729 g	= 100,00

Aber seine Lage ist der Art, dass man sie beinahe als unzugänglich ansehen muss, und in Folge der grossen Höhe, in welcher er sich befindet, ist auch die für freiwillige Verdampfung disponible Jahreszeit zu kurz, als dass man dort je an die Einrichtung der Sodafabrikation denken könnte.

Der Alßert Lake in Oregon liegt zur Zeit auch noch zu weit entfernt vom Verkehr, könnte aber später von Wichtigkeit werden; ebenso der nicht weit davon entfernte Summer lake. Das Wasser des ersteren wäre sonst wegen seines niedrigen Sulfatgehaltes ausgezeichnet zur Verarbeitung geeignet, wie nebenstehende Analyse zeigt:

Ein von Chatard nicht erwähntes Vorkommen ist der „Soap Lake“ in Douglas County, Staat Washington, worüber der Staatsgeologe J. C. Russell berichtet (Eng. Min. Journ. 1892, 417). Das Wasser ent-

Spec. Gew. 1,03117 bei $19,8^\circ$

	im Liter	Proc. des Trocken- rückstandes
SiO_2	0,232 g	= 0,59
KCl	1,027	= 2,62
NaCl	21,380	= 54,58
Na_2SO_4	1,050	= 2,68
Na_2CO_3	10,611	= 27,09
NaHCO_3	4,872	= 12,44
	39,172 g	= 100,00

hält 4 Th. suspendirte Stoffe auf 1 Million Th. Wasser; die Analyse weist nach:

Na	10,5041 Tausendstel
K	0
Ca	Spur
Mg	0,0108
Cl	3,5262
CO_3	9,6246
SO_4	4,3624
SiO_2	0,1130
H (als Bicarbonat)	0,0534
	28,1945 Tausendstel

Ich habe dies möglichst genau in derselben Weise wie später bei dem Owen's Lake umgerechnet, um die Werthe vergleichen zu können; wir haben dann:

	Proc. des Trocken- rückstandes
SiO_2	0,1130 Tausendstel = 0,40
MgCO_3	0,0378 = 0,14
NaCl	5,8102 = 20,61
Na_2SO_4	6,4527 = 22,89
Na_2CO_3	11,2283 = 39,82
NaHCO_3	4,5525 = 16,14
	28,1945 Tausendstel = 100,00

Hiernach steht dieses Wasser im Gesamtgehalt an festen Salzen weit hinter demjenigen von Owen's Lake zurück; auch ist das Verhältniss der einzelnen Salze darin ungünstiger, weil im Verhältniss zum Carbonat mehr Sulfat darin vorkommt. Da das spec. Gewicht nicht angegeben ist, so kann man nicht auf Gramm pro Liter berechnen.

Ablagerungen von trockenen Salzen finden sich an vielen Orten und können vielleicht einmal zur Ausbeutung kommen, obwohl sie gegenwärtig keine Wichtigkeit besitzen. Sie entstehen durch völliges Eintrocknen von seichten Seen in der heissen Jahreszeit. Die von Chatard gegebenen 8 Analysen zeigen darin einen Gehalt von 0 bis 18,57 Proc. KCl , 2,11 bis 85,27 Proc. NaCl , 0 bis 11,3 Proc. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1,75 bis 49,67 Proc. Na_2SO_4 , 2,59 bis 58,69 Proc. Na_2CO_3 , 0 bis 36,01 Proc. NaHCO_3 . Sie finden sich in den Staaten Nevada, Utah und Californien; die relativ wichtigsten in Long Valley (Californien), aber vorläufig auch noch zu schwer zugänglich.

Weitaus das wichtigste Vorkommen von natürlicher Soda ist der Owen's Lake, Inyo County, Californien, der schon 1875

von einer Regierungsexpedition besucht und damals von Birnie & Loew beschrieben wurde. Chatard besuchte ihn wieder 1886 und 1887, und konnte die dortigen Verhältnisse um so besser untersuchen, als inzwischen die Fabrikation von Soda am Ufer des Sees zu Keeler, einem Dorfe am Endpunkt der Carson- und Colorado-Eisenbahn, eingerichtet worden war.

Der See ist 17 engl. Meilen lang, 9 Meilen breit und in der Mitte 15,5 m tief; die Oberfläche wird auf 110 engl. Quadratmeilen (= 28500 ha) berechnet. Loew schätzte die in ihm enthaltene Sodamenge = 22 Millionen t Na_2CO_3 ; aber nach den Analysen von Chatard und den meinigen müsste man schon bei einer Durchschnittstiefe von 5 oder 6 m eher 40 bis 50 Millionen t annehmen. Der See liegt mit der Längsrichtung von Norden nach Süden, zwischen der Sierra Nevada im Westen und der Inyokette im Osten und hat keinen Abfluss; der niedrigste Punkt des südlichen Randes liegt noch 15 m über dem Wasserspiegel. Einige kleine Zuflüsse kommen vom Westen, aber der Hauptzufluss ist der im Nordende des Sees einmündende Owen's river, ein Fluss von etwa 18 m Breite, 1,7 m Tiefe und 5 km Geschwindigkeit in der Stunde. Die in meinem Laboratorium ausgeführte Analyse einer nicht weit von der Mündung entnommenen Probe des Flusswassers (die erste, welche überhaupt gemacht worden ist) ergab:

Spec. Gewicht bei 15°: 1,0003.	
Unlösliches (Schlamm)	0,0738 g im Liter
Natriumcarbonat	0,342
Natriumsulfat	0,077
Natriumchlorid (+ KCl)	0,068
	0,487

Ausserdem kleine Mengen von Borax, Kalisalzen u. s. w. (Die letzteren sind übrigens oben mit als Natriumsalze berechnet.) Nimmt man nur die Hälfte der oben erwähnten Wassermasse und Geschwindigkeit des Owen's river für den Jahresdurchschnitt an, so kommt man doch schon auf eine, jährlich durch ihn dem See zugeführte Menge von 200 000 t reinem Natriumcarbonat.

Dies erklärt, beim Mangel eines Abflusses, dass im Laufe der Zeit die Alkalisalze sich in dem See anhäufen mussten. Der Wasserspiegel schwankt im Laufe des Jahres nur unbedeutend, und man muss annehmen, dass die Verdampfung an dem Seespiegel dem von allen Quellen herbeikommenden Wasser fast genau das Gleichgewicht hält. Chatard schätzte damals die Verdampfung auf mindestens 1,5 m im Jahre, später auf 2,1 bis 2,25 m, während der jährliche Regenfall nur etwa 0,075 m beträgt.

Eine im September 1886 von Chatard gezogene und sorgfältig analysirte Probe des Seewassers ergab folgende Zahlen:

Spec. Gewicht bei 25°: 1,062.

	im Liter	Proc. des Trocken- rückstandes
Si O ₂	0,220 g =	0,28
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	0,038	} 0,13
Ca CO ₃ , Mg CO ₃	0,055	
Na ₂ B ₄ O ₇	0,475	= 0,63
K Cl	3,317	= 4,07
Na Cl	29,415	= 38,16
Na ₂ SO ₄	11,080	= 14,38
Na ₂ CO ₃	26,963	= 34,95
Na HCO ₃	5,715	= 7,40
	77,098 g =	100,00

(Sämmtliches Chlorid, auf Na Cl berechnet, würde = 31,725 g im l, das „nutzbare Alkali“ = 17,88 g im l sein.)

Im März 1892 erhielt ich grössere Wasserproben von mehreren Litern, die im Februar d. J. an zwei verschiedenen Stellen des Sees in durchaus zuverlässiger Weise gezogen worden waren, nämlich I am Süden des Sees, also entgegengesetzt der Mündung des Owen's river, und II im Nordosten des Sees, wo eine Anlage zur Ausbeutung des Wassers auf Soda besteht. Diese Muster wurden in meinem Laboratorium sorgfältig analysirt, jedoch, da es sich wesentlich um technische Zwecke handelte, die umständliche Bestimmung der (qualitativ leicht nachweisbaren) Borsäure, sowie diejenige des Kaliums unterlassen, und CO₂, SO₃ und Cl, sämmtlich als an Natron gebunden, verrechnet. Unter „nutzbarem“ Alkali ist das als Carbonate vorhandene Na₂O verstanden. Folgendes sind die Ergebnisse.

I. Wasser vom Süden des Sees.

Spec. Gew. bei 15°: 1,0631.

Unlösliches (wes. Al₂ O₃, Fe₂ O₃, Si O₂) 0,1174 g im Liter

In dem Filtrate:

	Salze g im l	Na ₂ O g im l	Proc. des Na ₂ O
Gesamt-Lösliches, gegluht	73,18		
Na ₂ CO ₃	27,71	16,21	40,43
Na HCO ₃	4,47	1,65	4,11
Na ₂ SO ₄	10,80	4,79	11,94
Na Cl (u. K Cl)	31,15	16,51	41,17
Na in anderen Formen		0,93	2,35
Gesamt-Alkali, direct bestimmt		40,09	100,00
Nutzbare Alkali		17,86	44,54

II. Wasser vom Nordostufer.

Spec. Gewicht 1,06375

	Salze g im l	Na ₂ O g im l	Proc. des Na ₂ O
Unlösliches	0,0180		
Gesamt-Lösliches	74,62		
Na ₂ CO ₃	27,91	16,32	40,38
Na HCO ₃	4,41	1,63	4,02
Na ₂ SO ₄	11,01	4,79	11,84
Na Cl (u. KCl)	31,39	16,64	41,16
Na in anderen Formen		1,05	2,60
Gesamt-Alkali, direct bestimmt		40,43	100,00
Nutzbare Alkali		17,95	44,40

Die Übereinstimmung dieser Analysen unter einander und mit derjenigen von Chatard ist so gross, dass man wohl mit aller Bestimmtheit auf eine fast constante Beschaffenheit des Wassers von Owen's Lake zu verschiedenen Perioden und an verschiedenen Stellen schliessen kann. Das „nutzbare Alkali“, also die kohlen-sauren Salze auf Na_2O berechnet, ist in allen Fällen so gut wie identisch (17,88—17,86—17,95 g im l); bei Chatard ist ein wenig mehr davon im Zustande von Bicarbonat als in meinen Proben, aber dieser an sich geringfügige Unterschied ist schon durch das Abdunsten von ein wenig Kohlensäure aus meinen Proben während des Transportes von Californien nach Zürich, wie es ja auch bei gut verschlossenen Flaschen eintreten kann, erklärlich, obwohl es natürlich nicht ausgeschlossen ist, dass gerade in diesem Bestandtheil, der halbgebundenen Kohlensäure, gewisse Schwankungen, je nach der Jahreszeit, eintreten können.

Eine weitere Analyse des Wassers von Owen's Lake finde ich im Engineering and Mining Journal 1892 S. 417 (von Prof. J. G. Russell), wie folgt:

Na	21,650	Tausendstel
K	2,751	-
Ca	Spur	-
Mg	-	-
Li	-	-
Cl	13,440	-
CO_3	13,140	-
SO_4	9,362	-
B_2O_7	Spur	-
Si O_2	0,164	-
	<u>60,507</u>	Tausendstel

Nimmt man das von mir gefundene specifische Gewicht = 1,0637 an, so kommt man auf 64,36 g im Liter, also nicht unerheblich weniger, als Chatard und ich bei zu ganz verschiedener Zeit und unabhängig von einander gezogenen Proben gefunden hatten. Auch im Einzelnen stimmen die Verhältnisse der Salze gar nicht zu unseren Analysen. Ich weiss nicht, woher Russel's Probe stammt und ob sie authentisch war, was von Chatard's und der meinigen unbedingt gilt.

Zur Zeit besteht nur eine verhältnissmässig geringfügige Ausnutzung dieser ungeheuren Masse von Soda, in Form einer am nordöstlichen Ufer des Sees gemachten Anlage von Verdampfungsbecken, die i. J. 1892 eine Fläche von etwa 16 ha bedeckten. Die Becken sind am Ufer in zwei Reihen angeordnet und das Seewasser wird durch eine Windmühlpumpe zunächst in die obere Reihe gepumpt, aus der dann die

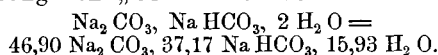
untere Reihe wieder gespeist wird, in der die Verdampfung bis zur Krystallisation geht. Das zuerst auskrystallisirende Product (die „Rohwaare“) ist weich und schlammiger Art; um es zu reinigen, zieht man die Mutterlauge ab, gibt so viel abgeklärtes Seewasser zu, dass die Krystalle wieder aufgelöst werden und füllt das Becken wieder mit concentrirter Lauge aus den oberen Becken auf. Die so erhaltene Lauge enthält viel weniger Sulfat und Chlorid als das ursprüngliche Seewasser und gibt viel reinere und grössere Krystalle. Man lässt die Krystallisation weiter gehen, unter Zusatz von frischer Lauge aus den oberen Becken, bis die kühlere Jahreszeit eintritt, und nimmt dann die Soda heraus. Sie bildet dann einen Kuchen von 50 bis 75 mm Dicke, ist ganz reinweiss und enthält nur wenig Sulfat und Chlorid („beste Waare“). Folgendes sind Chatard's Analysen der „Rohwaare“ und der „besten Waare“ aus dem Jahre 1886:

	Rohwaare	Beste Waare
Unlösliches	0,22	0,02
Si O_2	0,10	—
Na Cl	2,58	0,32
Na_2SO_4	1,39	1,25
Na_2CO_3	45,28	45,86
Na HCO_3	34,74	36,46
H_2O	15,90	16,16
	<u>100,21</u>	<u>100,21</u>

Die in meinem eigenen Laboratorium gemachte Analyse eines schön krystallisirten Musters der 1892 dort fabricirten Waare zeigte folgende Resultate:

Unlösliches	0,05
Na Cl	0,80
Na_2SO_4	1,08
Na_2CO_3	49,16
Na HCO_3	30,59
Andere Salze	0,20
Wasser (durch Diff.)	18,12
	<u>100,00</u>

Wie Chatard hervorhebt, stimmen seine Analysen fast genau mit der Zusammensetzung von „Urao“ nach der Formel:



Das von mir analysirte Product hatte ein wenig mehr Na_2CO_3 und zu wenig NaHCO_3 ; es ist jedoch recht leicht möglich, dass das in einem Holzkistchen von Californien über London nach Zürich gelangte Muster von einigen k Gewicht auf dem Wege etwas Kohlensäure verloren hatte.

Wenn man diese Producte auf etwas über 150° erhitzt, so verlieren sie ihr Wasser und die Bicarbonat-Kohlensäure und ergeben eine sehr reine „calcinirte Soda“. Schon die „Rohwaare“ Chatard's gibt

dann eine Soda von 94 Proc., die „beste Waare“ eine solche von 97,77 Proc., die von mir analysirte 97,26 Proc. reines Natriumcarbonat. Bei grösserer Sorgfalt in der Fabrikation würde man jedenfalls noch höher kommen.

Chatard beschreibt ausführlich eine Anzahl von Versuchen in kleinem Maassstabe, die er im Sommer 1886 an Ort und Stelle mit Verdampfung durch Sonnenwärme und fractionirter Krystallisation anstellte, aus denen hervorgeht, wie leicht sich diese Operationen dort ausführen lassen; dass die jährliche Verdampfung nach seiner Schätzung dort 2,1 bis 2,25 m beträgt, ist schon oben erwähnt. Er kommt zu dem Resultat, dass man die Mutterlauge bei der ersten Krystallisation nicht über das spec. Gew. 1,280 stark werden lassen solle, eher darunter, weil sonst die Menge des mit auskrystallisirenden Sulfats und Chlorids schnell anwächst, ohne dass man durch Mehrausbeute an Carbonaten entschädigt würde. Am besten wäre es, wenn die Temperatur nie über 38° steigen gelassen würde. Durch Einleiten von Kohlensäure (vom Calciniren des Urao) könnte man vermuthlich das Ausbringen an Urao aus dem Seewasser steigern und weniger Carbonat mit den Mutterlaugen verlieren, die jetzt sämmtlich in den See zurückgehen. Eine Verwerthung derselben auf Kochsalz, Glaubersalz und Kalisalze steht wohl in absehbarer Zeit nicht zu erwarten; dagegen scheint einer Ausdehnung der oben beschriebenen Fabrikation von Urao, calcinirter Soda, Bicarbonat u. s. w. auf ganz grossen Umfang, selbst hunderttausende von Tons im Jahre, bei der für Anlage von Abdampfbecken sehr günstigen Beschaffenheit der Seeufer und der schon bestehenden Eisenbahnverbindung kein sachliches Hinderniss im Wege zu stehen. Das Vorkommen am Owen's Lake dürfte daher binnen Kurzem den amerikanischen, und dadurch überhaupt den Weltmarkt sehr wesentlich beeinflussen.

Über die Entstehung der natürlichen Soda lassen sich folgende allgemeine Bemerkungen machen. Sie kommt in weit von einander entfernten Örtlichkeiten vor, die nur ein Gemeinsames zu haben scheinen, nämlich ein sehr trockenes Klima. An den meisten Orten findet sich vulkanisches Gestein aus späteren Perioden, aber dies fehlt in Ungarn und Egypten. Die Trockenheit des Klimas bewirkt, dass die dort entstehende natürliche Soda nicht, wie fast überall, durch die Wasserläufe dem Ocean zugeführt wird, sondern an Ort und Stelle, in den tiefsten Stellen, Seen u. dgl.

verbleibt, indem das Wasser der Zuflüsse vollständig verdampft und Abflüsse gar nicht vorhanden sind. Ein so entstehendes Seebecken wird zunächst nur eine concentrirte Lösung der in den Zuflüssen ankommenden Salze vorstellen, in der aber während und theilweise gerade durch die Concentration Veränderungen vor sich gehen können. Natriumcarbonat findet sich in vielen Quellwässern, von denen ja manche als alkalische Mineralwässer weltberühmt sind; es gelangt in die Quellen durch die Zersetzung von alkalihaltigem Gestein unter dem gemeinsamen Einflusse von Luft (mit Kohlensäure) und Wasser, oft auch von Wärme und Druck. Die wässerige Kohlensäure zersetzt allmählich die Silicate und entzieht ihnen die Alkalien und alkalischen Erden als Carbonate. Auf ihrem Wege nach der Erdoberfläche können dann Sulfate und Chloride dazukommen. Dass in den natürlichen Wässern die Natronsalze meist bedeutend vor den Kalisalzen vorwiegen, kommt theils daher, dass die Natrongesteine meist leichter zersetzlich sind als die Kaligesteine, theils daher, dass die Kalisalze bei der Filtration durch den Erdboden im Gegensatz zu den Natronsalzen grossentheils zurückgehalten werden. Auch durch die Wirkung von Chlornatrium auf Calcium- oder Magnesiumcarbonat kann unter besonderen Umständen Natriumcarbonat entstehen, allerdings wohl nur indirect, vielleicht unter Mitwirkung von aus verwitterndem Pyrit und Kochsalz entstandenem Sulfat, das durch organische Substanz zu Sulfid reducirt wird, welches letztere dann in Carbonat übergeht. Abich schreibt die Bildung der Soda in Armenien der Einwirkung der Pflanzenwelt auf das Chlornatrium des Bodens zu, indem durch Verwesung der Pflanzen Soda in den Boden übergeht.

Der Chatard-Abich'schen Hypothese durchaus ähnlich ist die von A. H. Hooker aufgestellte, von Sickenberger in Chemzg. 1892, 1691 mitgetheilte Erklärung der Bildungsweise der egyptischen Trona (Atrun, Natrun). Die die Natronseen von Wady Atrun speisenden Quellen enthalten kein Natriumcarbonat, sondern Sulfat und Chlorid; sie sind mit Algenvegetationen angefüllt. Schon 1 m von ihrem Austritte beginnen sie Schwefelwasserstoff zu entwickeln, welcher Geruch erst intensiver wird, sich weiterhin aber wieder verliert. Die Algen nehmen dabei eine rothe, dann braune Farbe an, der Schlamm wird erst braun, dann schwarz. Thiere konnten im Wasser der Seen nicht gefunden werden. (Die rothe Farbe rührt also hier nicht von

der unten zu erwähnenden *Artemia* her.) Jetzt zeigt sich auch das Wasser von alkalischer Beschaffenheit, die immer stärker wird, während der von Schwefel-eisen schwarze oder von Algen rothe Schlamm massenhaft Kohlensäureblasen abgibt, die wesentlich durch einen massenhaft vorkommenden *Mikrococcus* gebildet zu werden scheinen. Zuerst würde also durch das Nilwasser beim Durchgange durch Schichten von Calciumcarbonat, Gyps und Steinsalz schwefelsaures Natron gebildet, das durch die Algen zu Schwefelnatrium reducirt wird, worauf dieses durch die bei der Vegetation des *Mikrococcus* entstehende Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeht.

Das Carbonat kann nun bei der Filtration der Wasser durch Gyps in Sulfat, durch Chlorcalcium in Chlorid übergehen. Daher kommt wohl wenigstens theilweise der so wechselnde Gehalt der Salzseen an diesen drei Hauptsalzen. Dass aus dem Sulfat durch organische Substanz erst Sulfid und dann wieder Carbonat entstehen kann, ist schon erwähnt; dies kann namentlich bei längerem Verweilen in Seebecken geschehen.

Die rothe Färbung, welche viele Salzseen alkalischen Charakters zeigen und die sich oft auch noch in den dort abgelagerten Salzen vorfindet, rührt nach Payen (Ann. Chim. [2] 65, 156) von der Gegenwart kleiner Krebse, *Artemia salina* Leach (*Cancer salinus* Linné) her, die bei der Concentration auf 20° B. massenhaft auftreten und graue oder grünliche Farbe zeigen, bei weiterer Concentration auf 25° B. aber absterben und einen rothen Schaum an der Oberfläche bilden. Auch in den westamerikanischen Seen findet sich nach Chatard die *Artemia* massenhaft vor.

Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode.

Von

Wilh. Schindler.

Durch den in dieser Zeitschrift (Juli 1888) veröffentlichten Vortrag des C. Meineke über diesen Gegenstand wurden gewiss viele Eisenhüttenchemiker in nicht geringe Aufregung versetzt. Zieht Meineke doch aus seinen Arbeiten den Schluss, dass durch Salzsäure nur in den seltensten Fällen sämtlicher Schwefel aus Eisen als Schwefelwasserstoff entbunden wird. Man wäre sonach stets genöthigt, den in Salzsäure unlöslichen

Rückstand auf seinen Schwefelgehalt zu prüfen, wodurch diese so beliebte Methode sehr an Werth verlieren würde.

Nun hat G. Hattensaur (Chemzg. 1891 No. 30) eine Reihe von Stahlanalysen veröffentlicht, wobei die Schwefelbestimmungen sowohl nach der Methode von Meineke, als auch nach der gewöhnlichen Schwefelwasserstoffmethode, wie dieselbe in Ledebur's Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien beschrieben ist, durchgeführt wurden. Die vollkommen befriedigende Übereinstimmung beider Methoden führt Hattensaur zu dem Schluss, dass keinerlei Bedenken gegen die Verlässlichkeit der Schwefelwasserstoffmethode, auch bei Nichtberücksichtigung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes, vorhanden sind. Diese so auseinander gehenden Ansichten über diesen Gegenstand veranlassten mich, die im Folgenden wiedergegebenen Versuche anzustellen, und ich glaube, durch die Veröffentlichung derselben etwas Licht in diese Angelegenheit zu bringen.

Der Apparat, welcher bei allen Versuchen Verwendung fand, unterscheidet sich nicht wesentlich von den sonst üblichen Apparaten für Schwefelbestimmung im Eisen. Der Entwicklungskolben hatte etwa 750 cc Inhalt, einen eingeschliffenen Glasstopfen, in welchen ein Fülltrichter mit Geissler'schem Glashahne und ein Gasentbindungsrohr eingeschmolzen war. Zwei Drechsel'sche Waschflaschen dienten als Absorptionsgefässe für den Schwefelwasserstoff. Kautschukstöpsel waren vollkommen vermieden. Ein Kipp'scher Apparat und zwei mit Quecksilberchloridlösung gefüllte Waschflaschen dienten zur Erzeugung reiner Kohlensäure. Als Untersuchungsobject wurde verwendet ein weisses Roheisen mit 0,09 Proc. Kupfer.

1. Versuch: 10 g der fein gepulverten Durchschnittsprobe wurden in den Entwicklungskolben gebracht und durch concentrirte Salzsäure von 1,19 sp. G. unter Erwärmung gelöst. Das Gasgemenge durchstrich die in der ersten Waschflasche befindliche gesättigte Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure, dann die zweite Waschflasche mit Bromwasser. Die durch den Gasstrom mit fortgerissenen Bromdämpfe wurden durch Einleiten in Natronlauge unschädlich gemacht. Nach beendigter Lösung des Eisens wurde durch reine Kohlensäure sämtliches Gas durch die Waschflaschen getrieben. Sodann wurde der Inhalt beider Waschflaschen in eine Porzellanschale entleert, mit 5 cc Sodälösung versetzt und auf einem Dampfbade zur Trockene gebracht. Dann wurde in Wasser aufgenommen, mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, filtrirt und mit Chlor-