

Wir denken uns die Apparatur in dem Augenblick, wo  $v$  Liter Wasser in C eingefüllt, aber noch nicht durch Zirkulation ihrer Emanation beraubt sind. Dann befindet sich im Volumen V die Aktivität  $V.e$ , im Volumen  $v$  die Aktivität  $v.e_x$ . Die Gesamtkaktivität in der Apparatur ist somit vor der Zirkulation:

$$V.e + v.e_x.$$

Nachdem dann die Luft nach der Zirkulation mit dem Wasser durch die Emanation desselben aktiviert ist, befindet sich im Volumen V die Aktivität  $V.e'$ . Aber auch das Wasservolumen  $v$  enthält, seiner Löslichkeit für Emanation entsprechend<sup>8)</sup>, noch die Aktivität  $v.0,23.e'$ . Die Gesamtkaktivität nach der Zirkulation beträgt somit:

$$V.e' + v.0,23.e'.$$

Setzen wir  $V.e + v.e_x = V.e' + v.0,23.e'$  (1) so folgt

$$e_x = \frac{V.e' - V.e + v.0,23.e'}{v} \quad (2)$$

Nun wird aber nicht gemessen  $V.e$  und  $V.e'$ , sondern  $M.e$  und  $M.e'$ . Dabei ist  $V = M + a$ , wobei  $a$  das meßbare Volumen von B + Luft über Wasser in C + Luft in D, E und in den Gummischläuchen ist. Darum läßt sich  $V.e$  und  $V.e'$  aus  $M.e$  und  $M.e'$ <sup>9)</sup> berechnen:

$$\begin{aligned} V.e &= M.e + a.e \\ V.e' &= M.e' + a.e', \end{aligned}$$

nachdem man  $e$  und  $e'$  aus dem Werte von  $M.e$  und  $M.e'$  berechnet hat. Setzen wir die Werte in Gleichung 2) ein, so folgt:

$$e_x = \frac{M.e' + a.e' - M.e - a.e + v.0,23.e'}{v} \quad (3)$$

Dieser Wert von  $e_x$  drückt die Aktivität in 1 l Wasser in Volt aus. Dieser Wert muß dann noch in absolute elektrostatische Einheiten umgerechnet werden. Die Kapazität des Elektroskops sei  $k$  (ihr Wert wird jedem Elektroskop gewöhnlich schon vom Lieferanten beigegeben (sie ist zudem auch leicht zu bestimmen<sup>10)</sup>). Die Zeit muß in Sekunden ausgedrückt werden und zudem entsprechen rund 300 Volt einer absoluten elektrostatischen Einheit. Somit ist:

die Aktivität von 1 l Wasser in absol. elektrost.

$$\text{Einheiten} = \frac{e_x \cdot k}{300 \cdot 3600},$$

die Aktivität in M a c h e s c h e n Einheiten

$$= 1000 \cdot \frac{e_x \cdot k}{300 \cdot 3600} \quad (4)$$

Beispiel: Kalte Quelle bei Wiesbaden. In der Apparatur S. 341 betrug das Volumen des Meßraumes M 7,6 l. Der Außenraum (Luft im Gebläse, in den Schläuchen, im Chlorcalciumrohr, über dem Wasser in der Flasche C) a faßte 0,65 l, das Wasservolumen  $v$  war = 1 l. Gemessen wurde die Luftzerstreuung  $M.e = 8$  Volt in 60' und die Zer-

streuung der durch das Wasser aktivierten Luft. Sie betrug nach Abzug der induzierten Aktivität  $M.e' = 346$  Volt in 60'. Daraus berechnen sich  $e = 1,05$ ,  $a.e = 0,6$ ;  $e' = 45,5$ ,  $a.e' = 29,6$ . Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so folgt:

$$e_x = \frac{346 + 29,6 - 8 - 0,6 + 1 \cdot 0,23 \cdot 45,5}{1} = 356,5.$$

Dieser Wert von  $e_x$  muß nun nach Gleich. (4) in M a c h e s c h e absolute elektrostatische Einheiten umgerechnet werden. Die Kapazität meines Elektroskops betrug 13,1 etm (= k), folglich ist die Aktivität des Wassers jener kalten Quellen

$$= 1000 \cdot \frac{356,5 \times 13,1}{300 \times 3600}$$

= 4,3 M a c h e s c h e absolute elektrostatische Einheiten.

Auch bei den Bestimmungen der Aktivität mit dem Fontaktoskop entgeht eine kleine Menge aktivierter Luft der direkten Messung. Nachdem nämlich durch Schütteln des Wassers mit der Luft des Fontaktoskopgefäßes die letztere aktiviert ist, wird der Zerstreungskörper eingesetzt. Dabei verdrängt dieser ein ihm gleiches Volumen aktivierter Luft, die sich dadurch der Messung entzieht. Man kann diesen Betrag indessen leicht berechnen. Das verdrängte Luftvolumen entspricht in Gleichung 3 der Größe  $a$ . Dies Volumen des Zerstreungskörpers mit Stiel ist indessen im Vergleich zum ganzen Luftvolumen so gering, daß es kaum in Betracht kommt.

## Über das Vorkommen von Jod in Salzmineralien<sup>1)</sup>.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a/S.

VON ERNST ERDMANN.

(Eingeg. 31./I. 1909.)

Schon bald nach Erschließung der deutschen Zechsteinsalze hat man sich bemüht, Jod darin aufzufinden. Der Gedanke lag nahe, denn einerseits kennt man in dem südamerikanischen Vorkommen des Chilesalpeters ein Salzlager, dessen Jodgehalt den Weltbedarf an diesem Stoff im wesentlichen deckt, andererseits ist das Vorhandensein von Jod im Meerwasser, aus dem man sich die Zechsteinsalze durch direkte Ablagerung entstanden dachte, seit langem festgestellt. Das Jod ist eine so wertvolle Substanz, daß es von wirtschaftlicher Bedeutung wäre, wenn es sich entsprechend dem Gehalte des Meerwassers, im Betrage von etwa 2 mg im Liter, mit den Kalisalzen ausgeschieden hätte. Wäre eine solche Jodausscheidung in demselben Verhältnis wie die tatsächliche Ausscheidung des Broms erfolgt, so würde das Jod in einer Menge, welche einem Dreißigstel der Bromproduktion aus Carnallitendlauge gleichkäme, in den deutschen Kalisalzen zur Verfügung stehen.

<sup>8)</sup> S. Physikal. Zeitschr. 6, 338 (1905).

<sup>9)</sup> Korrigiert durch die induzierte Aktivität.

<sup>10)</sup> S. H a r m s, Physikal. Ztschr. 5, 47 (1904).

<sup>1)</sup> Als Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins für Sachsen und Anhalt am 12./12. 1909 in Magdeburg.

Daß in Wirklichkeit jede Hoffnung auf ein derartig reichliches Vorkommen von Jod in den deutschen Kalisalzen aufgegeben werden muß, steht längst fest. Es fehlte aber eine exakte Untersuchung darüber, ob das Jod überhaupt in Salzmineralien nachweisbar ist. Ich habe diese Lücke gemeinsam mit Herrn Dr. Kraze auszufüllen gesucht, welcher seine Dissertation über das Thema dieser Abhandlung in dem von mir geleiteten Universitätslaboratorium ausgearbeitet hat, und ich berichte hier über unsere gemeinsamen Versuche.

In den Kreis unserer Untersuchung haben wir gezogen: Drei Salze der natürlichen Ablagerungen Ostgaliziens, Lothringisches Steinsalz, Seesalze aus Berre am Mittelländischen Meer und fünf verschiedene Salzmineralien der deutschen Kalisalzlagertstätten, daneben auch einen Salzton und Brom-eisen von Neustadt.

Von den galizischen Salzen waren bisher nur in dem Steinsalz von Kossow „Spuren von Jod“ aufgefunden worden<sup>2)</sup>, ohne daß die Menge quantitativ bestimmt worden wäre. Der Carnallit und Kainit von Kalusz wurde auf Jod meines Wissens bislang nicht untersucht.

Strittig ist die Frage eines Jodgehaltes der deutschen Kalisalze. Während die älteren Autoren wie F. Bischof und Ochsenius „das absolute Fehlen von Jod“ in den Staßfurter Salzen konstatierten<sup>3)</sup>, hat A. Frank<sup>4)</sup> vor 2 Jahren erklärt, daß die Kalisalze doch geringe Mengen von Jod enthielten. Da er aber für diese Angabe keinen direkten analytischen Nachweis geliefert hat, sondern sich in allgemeiner Weise auf Erfahrungen bezieht, welche im Fabrikbetriebe bei Verarbeitung großer Mengen von Eisenbromürbromid oder Staßfurter Brom auf Bromsalze gemacht seien, ohne daß eine Gewähr für die völlige Jodfreiheit aller Materialien gegeben war, mit denen das Brom bei der fabrikatorischen Verarbeitung auf Brompräparate in Berührung gekommen war, so konnte die Angabe gegenüber den vergeblichen Versuchen verschiedener Fachmänner, Jod direkt im Carnallit nachzuweisen, nicht als entscheidend für die vorliegende Frage betrachtet werden<sup>5)</sup>. Im Gegenteil, die

<sup>2)</sup> Anton Schnabel, Chemische Untersuchungen der wichtigsten Roh-, Halb- und Endprodukte des österreichischen Salinenbetriebes, Wien 1904, S. 7.

<sup>3)</sup> F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt, 2. Aufl. 1875, 58 und 87; Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager 1877, 125; vgl. Rinne, diese Z. 20, 1032 (1907); E. Erdmann, daselbst 21, 1693 (1908).

<sup>4)</sup> Diese Z. 20, 1279 (1907).

<sup>5)</sup> Auf die Anfragen, welche ich an zwei große Fabriken für Brompräparate richtete, habe ich diametral entgegengesetzte Auskünfte erhalten. Die Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, auf welche Prof. Frank Bezug nimmt, hatte die Freundlichkeit, auch mir mitzuteilen, daß das Staßfurter Brom nach ihrer Erfahrung jodhaltig sei. Auf je 1000 kg Brompräparate würden aus den Mutterlaugen 0,170 kg Jod abgeschieden. Eine Verunreinigung mit jodhaltigem Material bei der Verarbeitung sei ausgeschlossen.

Hingegen schreibt mir Herr, Dr. Oettel aus

Wissenschaft hat an der alten Auffassung festgehalten, daß Jod trotz eifriger Bemühungen in den deutschen Salzlagertstätten auch nicht spurenweise gefunden sei<sup>6)</sup>.

Ein allgemeineres Interesse bietet die Frage nach dem Jodgehalt der deutschen Kalisalze deshalb, weil sie im Zusammenhang steht mit der Bildung der Salzlager. Daß die gewaltigen Ablagerungen der Zechsteinsalze in letzter Linie dem Meerwasser ihren Ursprung verdanken, darüber sind alle Forscher, Chemiker und Geologen, heute einig. Eine große Anzahl der Bestandteile des Meerwassers sind in den Salzlagern nachgewiesen worden, auch solche, welche nur in sehr kleiner Menge im Meerwasser vorkommen, wie Rubidium<sup>7)</sup>, Cäsium<sup>7)</sup>, Lithium<sup>7)</sup>, Thallium<sup>7)</sup> und neuerdings Kupfer<sup>8)</sup>.

Um so wunderbarer mußte es erscheinen, daß Jod in den deutschen Salzablagerungen ganz fehlen sollte. Denn die im Meerwasser enthaltene Jodmenge ist etwa 200mal so groß als der darin sich vorfindende Kupfergehalt.

Die sorgfältigsten Untersuchungen und Bestimmungen des Vorkommens von Jod im Meerwasser hat — von älteren Angaben abgesehen — Armand Gautier<sup>9)</sup> gemacht. Er untersuchte Wasser des Atlantischen Ozeans wie des Mittelmeers aus verschiedenen Tiefen und fand, daß das Jod in dreifacher Form im Meerwasser vorhanden ist: In löslicher organischer Bindung, in unlöslicher organischer Bindung (im „Plankton“) und als Jodid der Alkalien und alkalischen Erden. Die Gesamtmenge bestimmte er zu 2,25—2,38 mg im Liter.

Nun hat H. E. Boeke<sup>10)</sup> in einer schönen

Radebeul, daß das deutsche flüssige Brom des Handels, welches von ihm aus etwa 8 verschiedenen Fabriken bezogen und verarbeitet wurde, jodfrei ist. Eine Mutterlauge seines Bromkaliumbetriebes, die aus der Verarbeitung von mindestens 200 000 kg Brom herstammte, enthielt keine Spur von Jod!

Meine eigene Untersuchung stimmt, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, mit der aus reicher technischer Erfahrung hervorgegangenen Überzeugung Dr. Oettels überein. Die divergierenden Scheringschen Angaben rühren wohl daher, daß hier das Jod aus anderen Materialien, vielleicht aus der verwendeten Pottasche, stammt. Ein Gehalt des Broms von etwa 0,02% Jod, wie er von der Scheringschen Fabrik angenommen wird, würde mit größter Leichtigkeit analytisch nachweisbar sein, ist daher ausgeschlossen.

<sup>6)</sup> Boeke, Übersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalzlagertstätten. Berlin 1909, S. 10. (Verl. f. bergbaul. u. industrielle Fachliteratur.)

<sup>7)</sup> Die Literatur ist von mir in Deutschlands Kalibergbau: „Die Chemie und Industrie der Kalisalze“ 1907, S. 26—28, angegeben.

<sup>8)</sup> Über den Nachweis von Kupfer im Steinsalz, Carnallit und Salzton, siehe Biltz und Marcus, Z. anorg. Chem. 64, 236 (1909).

<sup>9)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 128, 1069; 129, 9 (1899).

<sup>10)</sup> Über das Krystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und Fehlen von Jod in den Kalisalzlagertstätten, Z. f. Krystallogr. 45, 388.

Arbeit gezeigt, daß Jodcarnallit nicht wie der Bromcarnallit mit gewöhnlichem Carnallit Mischkrystalle bildet. Daraus wird verständlich, daß größere Mengen von Jod im Carnallit nicht vorhanden sein können. Indessen ist damit die Schwierigkeit, ein völliges Fehlen von Jod in den Zechsteinsalzen zu erklären, keineswegs behoben. Denn tatsächlich ist das Jod nachweisbar in einer Reihe von Gesteinen, die aus dem Meere abgesetzt sind. So liegen Angaben vor über das Vorkommen von Jod im Jurakalk des Mont-d'Or bei Lyon und in den Kalksteinbrüchen bei Montpellier<sup>11)</sup>, in den Liasschiefern von Balingen in Württemberg<sup>12)</sup>, in den Phosphoriten der Lahngegend<sup>13)</sup> und in französischen Phosphoriten der Gegend von Montauban<sup>14)</sup>, im Dolomit von Saxon (Kanton Wallis)<sup>15)</sup>, im Tonschiefer von Latorp<sup>16)</sup>. Ferner ist Jod aufgefunden worden im Seesalz der Saline Pirano in Istrien<sup>17)</sup>. Wenn aber Jod sich vorfindet in dem Salz, welches zur Jetztzeit durch Eindampfen von Meerwasser mittels natürlicher Sonnenwärme in den sogenannten „Salzgärten“ („marais salants“) gewonnen wird, warum hat man es dann bisher nicht nachweisen können in den aus früheren geologischen Epochen stammenden Salzablagerungen, welche sich, wie man annimmt, ebenfalls aus eindampfendem Meerwasser abgeschieden haben?

Das wissenschaftliche Interesse, welches diese Frage hat, veranlaßte die vorliegende Untersuchung, auf die ich nunmehr näher eingehe.

Von vornherein haben wir uns zur Aufgabe gemacht, das Jod, wo wir es finden sollten, nicht nur qualitativ nachzuweisen, sondern es so genau als tunlich quantitativ zu bestimmen. Dies ist auch bei sehr kleinen Mengen Jod auf colorimetrischem Wege möglich. Das Jod wird in Freiheit gesetzt, mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und die violette Färbung dieser Lösung mit einer Skala von Jodlösungen bestimmten Gehaltes verglichen.

Bevor jedoch an einen direkten Nachweis und die Bestimmung auf colorimetrischem Wege oder gar durch Wägung gedacht werden konnte, war es geboten, durch ein Konzentrationsverfahren das Jod, welches in den zu untersuchenden Salzen, wenn überhaupt, jedenfalls nur in Spuren vorhanden war, anzureichern. Galt es doch, Jodspuren bei Gegenwart übergroßer Mengen von Chlor aufzufinden. Da durfte zunächst die Menge des zur Untersuchung gelangenden Salzes nicht gering sein. Andererseits war aber dieser Menge auch eine Grenze gezogen durch die in einem Laboratorium zur Verfügung stehenden Einrich-

tungen und durch den Zeitaufwand, den jede einzelne, mit sehr viel Material auszuführende Analyse erfordert. Die Salzmenge, welche zum Einzelversuch verwendet wurden, hielten sich in den Grenzen von mindestens 1 kg bis höchstens 20 kg.

Um das in beispielsweise 10 kg Salz etwa enthaltene Jod zu konzentrieren, diente eine Kombination von zwei verschiedenen Verfahren, die sich kurz als fraktionierte Krystallisation und fraktionierte Fällung bezeichnen lassen. Die fraktionierte Krystallisation beruht darauf, daß die Jodide beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des Salzes infolge ihrer geringen Menge und ihrer leichten Löslichkeit in der letzten Mutterlauge gelöst bleiben müssen. Damit bei Konzentration der Lösung kein Jodverlust entstehen kann, muß für alkalische Reaktion gesorgt werden. Denn bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid kann eine eindampfende Salzlösung unter Bildung von Magnesiumoxyd saure Reaktion annehmen.

Die praktische Ausführung gestaltet sich demnach so, daß die zu untersuchende Salzmasse je nach Löslichkeit in der 2—3fachen Menge Wasser aufgelöst und mit einigen Gramm reinstem kohlen-saurem Kalium, welches natürlich völlig jodfrei sein, also daraufhin besonders geprüft sein muß, versetzt wird. Die Lösung wird dann in großen Porzellanschalen — wir haben solche von 16 l Inhalt verwendet — über dem freien Feuer eines Gasofens eingedampft. Wurde die Menge des ausgeschiedenen Salzes der weiteren Konzentration hinderlich, so ließ man erkalten, dekantierte und saugte die auskrystallisierte, zuvor zerriebene Salzmasse auf einem Nutschfilter von Porzellan ab. Das ausgeschiedene Salz wurde auf dem Filter sorgfältig mit destilliertem Wasser oder, wenn es hierin zu leicht löslich war (bei chlormagnesiumhaltigen Ausscheidungen), mit einer gesättigten Chlormagnesiumlösung ausgewaschen. Mutterlauge und Waschwasser wurden dann weiter konzentriert und von dem auskrystallisierenden Salze getrennt, bis die Endlauge nur noch einem Salzgehalte von etwa 1 kg entsprach. Sie betrug dann dem Volumen nach bei Steinsalzverarbeitung ca. 3 l, bei Chlormagnesiumsalzen etwa 2 l.

Die weitere Konzentration des Jods haben wir durch fraktionierte Fällung bewirkt. Diese Methode setzten wir an Stelle der sonst zur Bestimmung von Jod in Mineralwassern oder im Meerwasser benutzten Extraktion der Salze mit starkem Alkohol<sup>18)</sup>, hauptsächlich deshalb, weil Chlormagnesium, welches in den zu untersuchenden Salzmineralien oft in sehr reichlicher Menge vorhanden war, in Alkohol löslich ist.

Die von uns ausgearbeitete Methode der Jodanreicherung durch fraktionierte Fällung will ich hier nur ihrem Prinzip nach darlegen; die Einzelheiten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Das Hauptprinzip der Methode bildet die

<sup>11)</sup> L e m b e r t, Journ. Pharm. Chim. (3) 19, 240 (1851).

<sup>12)</sup> S i g w a r t, Jahreshfte des Vereins f. vaterländ. Naturkunde in Württemberg 9, 58 (1853).

<sup>13)</sup> G r ü n e b e r g nach O c h s e n i u s, Die Bildung der Steinsalzlager 1877, 37.

<sup>14)</sup> K u h l m a n n, Compt. r. d. Acad. sciences 75, 1678 (1872).

<sup>15)</sup> R i v i e r und F e l l e n b e r g, Bull. Soc. Vaud. des sc. nat. 3, 178 (1852 und 1853); nach Jahresber. 1853, 924.

<sup>16)</sup> G e n t e l e s, Compt. rend. Akad. Stockholm 131 (1848); nach Jahresber. 1849, 251.

<sup>17)</sup> K ö t t s d o r f e r, Z. anal. Chem. 17, 305 (1878).

<sup>18)</sup> R o s e, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl., 1871, S. 635, 623; F r e s e n i u s, Anleitung zur quantitativen chem. Analyse. 6. Aufl. 1896, S. 123; G a u t i e r l. c.

schon durch Wöhler<sup>19)</sup>, später durch Field<sup>20)</sup> festgestellte Tatsache, daß aus einer Lösung, welche gleichzeitig Chlor-, Brom- und Jodmetall enthält, durch Silbernitrat zuerst Jodsilber, dann erst Bromsilber und Chlorsilber gefällt wird. Läßt man also zu der Lösung von 1 kg Salz in 10 l Wasser eine 1%ige Lösung von 5 g Silbernitrat langsam und unter gutem Umrühren einlaufen, so erhält man eine Fällung von Halogensilber, welche sämtliches Jod enthält, welches in dem Salze vorhanden war. Es würde bei Annahme eines Höchstgehaltes von 10 mg Jod im Kilogramm Salz noch ein viel geringerer Zusatz von Silbernitrat als 5 g genügen, um alles Jod zu fällen; es hat sich aber als praktisch herausgestellt, die Menge des Fällungsmittels nicht zu gering zu bemessen, damit der Niederschlag sich gut absetzt und alles in der Flüssigkeit etwa suspendierte Jodsilber mitreißt.

Vor der Fällung wurde die aus der fraktionierten Krystallisation hervorgegangene Endlauge in einer großen Porzellanschale mit destilliertem Wasser auf 10 l verdünnt. Während des Einlaufens der 1%igen Silbernitratlösung, welches etwa 1 Stunde währte, wurde der Inhalt der Schale mittels eines mechanischen Rührwerkes durchgerührt und durch einen Gasofen allmählich auf 70–80° erwärmt. Überläßt man dann die Flüssigkeit der Ruhe, so hat sich meist nach 12 Stunden der Silberniederschlag so vollständig abgesetzt, daß die klare Lösung mittels eines Glashebers abgezogen und der am Boden befindliche Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt und ausgewaschen werden kann.

Es handelt sich nun darum, die in dem Halogensilber vorhandenen Halogene wieder in lösliche Form zu bringen, um das Jod titrimetrisch, colorimetrisch oder durch Fällung als Palladiumjodür bestimmen zu können. Dies wird erreicht durch Behandlung des Silberniederschlags mit Schwefelnatriumlösung. Auch die unlöslichen Silber-salze werden dadurch leicht in Schwefelsilber und Natriumhalogenid umgesetzt. Man filtriert vom Schwefelsilber ab und oxydiert im Filtrat überschüssiges Schwefelnatrium durch Wasserstoff-superoxyd. Nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes durch Kochen erhält man eine Lösung, welche außer Natriumsulfat nur Natriumhalogenid, einen kleinen Teil des Jods auch in Form von jodsaurem Natrium enthalten kann. Etwaige größere Mengen Jod können daraus, nach dem Ansäuern und der Reduktion des vorhandenen Jodats zu Jodid, mittels Palladiumchlorür gefällt werden, minimale Mengen werden am besten durch Zufügen eines Körnchens Natriumnitrit in freies Jod übergeführt und mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, um colorimetrisch bestimmen zu werden. Es läßt sich so noch 0,005 mg J in 1/2 ccm Schwefelkohlenstoff deutlich erkennen.

Glückte ein Nachweis von Jod auf diese Weise nicht, dann wurde die angesäuerte Endlösung noch mit schwefelsaurem Eisenoxyd destilliert, um das eventuell störend wirkende Chlor und Brom vom Jod zu trennen. Zuweilen gelang es dann, in dem

völlig chlor- und bromfreien Destillat noch Jodfärbung zu erhalten, während die Prüfung auf Jod vorher negativ verlaufen war. Für die erwähnte Destillation sind bestimmte Vorsichtsmaßregeln erforderlich, auf die ich hier aber nicht näher eingehen will.

Die geschilderte Methode der Bestimmung von Jod bei Gegenwart einer millionenfachen Menge von Chloriden ist natürlich zunächst durch eine Reihe von Probeanalysen auf ihre Zuverlässigkeit und Genauigkeit geprüft worden. Das Resultat war durchaus befriedigend. Ich will aus der Serie von Versuchen nur zwei anführen, einen mit verhältnismäßig viel, einen anderen mit sehr wenig Jod.

Analysen Nr. 5. 4 mg Jod wurden in Form von Jodkalium zu einer Lösung von 1 kg reinem Chlornatrium in 10 l Wasser gesetzt. Die Durchführung der beschriebenen Methode ließ in Form von Palladiumjodür wiederfinden: 5,2 mg PdJ<sub>2</sub>, entsprechend 3,66 mg Jod.

Analysen Nr. 7. 0,1 mg Jod wurde in Form von Jodkalium einer Lösung von 1 kg Chlornatrium in 10 l Wasser zugefügt. Die Menge des Chlornatriums beträgt hier das Zehnmillionenfache des Jods, die Verdünnung ist 1 : 100 Millionen. Die fraktionierte Fällung und colorimetrische Bestimmung des Jods ergab 0,088 mg Jod. Die Färbung des Schwefelkohlenstoffs war noch so stark, daß erst der 18. Teil dieses Jodgehaltes an der Grenze der Erkennbarkeit gelegen hätte.

Ausgerüstet mit dieser Methode, haben wir geglaubt, an die Auffindung von Jod in Salzmineralien gehen zu dürfen. Mit Sicherheit war darauf zu rechnen, daß wir bei Anwendung von 10 kg Material das Jod mußten nachweisen können, wenn es in einer Menge von 1/100 mg pro Kilogramm Salz vorhanden war, wahrscheinlich noch bei erheblich geringerem Gehalte (bis zu 0,0005 mg).

Bevor ich auf die Anwendung unserer Jodprüfungsmethode auf verschiedene natürliche Salze eingehe, empfinde ich das Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem aufrichtigen Dank Ausdruck zu geben für das äußerst freundliche Entgegenkommen, durch welches ausländische und inländische Behörden, Gesellschaften und Private durch Überlassung erheblicher Mengen von Salzmineralien oder Vermittlung ihres Erlangens diese Untersuchung gefördert, überhaupt erst ermöglicht haben. Mein Dank richtet sich an die Adresse des Kaiserlichen Österreichischen Finanzministeriums, welches die Gewogenheit hatte, mir je 50 kg des Carnallits und Kainits von Kalusz in Galizien, sowie des Steinsalzes von Kossov (ebenfalls Ostgalizien) zur Verfügung zu stellen, ich gedenke dankbar des Herrn Dr. Petri-Staßfurt und des leider zu früh verstorbenen Prof. Arth-Nancy, durch deren gütige Vermittlung ich Lothringer Steinsalz aus der Saline von Varangville und Seesalze der Compagnie des Salins du Midi in Berre am Golfe du Lion erhielt; nicht minder bin ich der Königl. Berginspektion Bleicherode verpflichtet für Überlassung von Sylvinat, Herrn Betriebsdirektor Wittjen für Salzton aus Carlsfund und — last not least — meinem langjährigen freundschaft-

<sup>19)</sup> Poggend. Ann. 8, 95.

<sup>20)</sup> Chem. Soc. Q. J. 10, 234; Jahresber. 1857, 579 (Refer.).

lichen Berater in allen Kaliforschungen, Prof. H. Precht, für Bromeisen und verschiedene Salze aus Neustaßfurt.

Die Endresultate der Prüfung dieser Untersuchungsobjekte auf Jod finden sich in Tabelle A übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle A.

Salzmineral	mg Jod gefunden in		Bemerkungen
	1 kg	10 kg	
Carnallit von Kalusz . . . . .	0	0	Zur Analyse wurden an Stelle von 10 kg 20 kg des Salzes angewendet und darin 3,4 mg Jod gefunden.
Kainit von Kalusz . . . . .	0,9	8,7	
Steinsalz von Kossow . . . . .	0,25	1,7	
Carnallit von Neu-Staßfurt . . . . .	0	0	1 kg Bromeisen entspricht mindestens 100 kg Carnallit.
Bromeisen von Neu-Staßfurt . . . . .	0	—	
Hartsalz von Bleicherode . . . . .	0	0,1	Sylvin und Kieserit wurden nicht gesondert.
Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	—	0,42	Nur 4 kg untersucht. Die Zahl ist für 10 kg umgerechnet.
Kieserit des Hartsalzes von Neu-Staßfurt	—	0	} Nur 10 kg geprüft.
Salzton von Carlsfund . . . . .	—	0	
Jüngeres Steinsalz von Neu-Staßfurt .	—	0,075	
Seesalz von Berre . . . . .	0,083	—	Der bei Verarbeitung von 10 kg erhaltene Niederschlag von $\text{PdJ}_2$ wurde nicht gewogen.
Sels mixtes von Berre . . . . .	0	mehr als 1,03	Nur 1 kg untersucht.
Steinsalz von Varangéville . . . . .	0	—	

Die ersten Salze, welche geprüft wurden, waren die galizischen. Im Carnallit von Kalusz konnte bei Anwendung von 10 kg keine Spur von Jod aufgefunden werden, hingegen enthielt der Kainit von Kalusz die verhältnismäßig beträchtliche Menge von 8,7 mg Jod in 10 kg. Dies ist so viel, daß es bequem in Form von Palladiumjodür gewogen werden konnte. Auch der Jodgehalt des Steinsalzes von Kossow, von welchem 20 kg zur Analyse angewandt wurden, ließ sich noch als Palladiumjodür (gefunden 4,8 mg  $\text{PdJ}_2$ ) bestimmen. Auf 10 kg umgerechnet, beträgt der Jodgehalt 1,7 mg.

In der Regel sind alle Analysen erst mit 1 kg ausgeführt und dann unter Anwendung von 10 kg wiederholt worden. Die Bestimmung bei Anwendung von 1 kg konnte natürlich immer nur colorimetrisch sein.

Der auffällige Befund, daß der galizische Carnallit keine nachweisbaren Mengen Jod enthielt, der galizische Kainit hingegen recht beträchtliche, veranlaßte mich, bei den deutschen Salzen die Untersuchung nicht etwa bloß auf Carnallit zu beschränken. In 1 kg Carnallit von Neustaßfurt ließ sich kein Jod auffinden, auch nicht in 10 kg. Ebenso wenig konnten in 1 kg Bromeisen von Neustaßfurt (Bromgehalt 41,8%) Jod nachgewiesen werden, obwohl sich sämtliches im Carnallit enthaltene Jod in dem Bromeisen anreichern müßte. Da der natürliche Carnallit nur 0,25–0,42% Brom enthält, so entspricht 1 kg Bromeisen 100–167 kg Carnallit. Hieraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß auch in 100 kg Carnallit von Neustaßfurt sich nach der vor mir beschriebenen empfindlichen Methode kein Jod wird nachweisen lassen, daß also in 100 kg jedenfalls weniger enthalten ist als  $1/10$  mg Jod.

Ein anderes Ergebnis hatte die Untersuchung der deutschen Hartsalze. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß zwar in 1 kg des Hartsalzes von Bleicherode noch kein Jod gefunden wurde; als indessen 10 kg des nämlichen Hartsalzes als Einwage zur Analyse genommen wurden, wurde unzweifelhaft rosenrote Färbung des Schwefelkohlenstoffs erzielt. Die colorimetrische Bestimmung ergab 0,1 mg in 10 kg. Ebenso erwies sich als jodhaltig das Hartsalz von Neustaßfurt. Bei diesem letzteren wurden die beiden Hauptbestandteile, Kieserit und Sylvin, mechanisch getrennt und gesondert untersucht. Im Kieserit wurde kein Jod aufgefunden, im Sylvin 0,17 mg in 4 kg oder auf 10 kg berechnet 0,42 mg Jod.

Schließlich bemerke ich noch, daß der Salzton von Carlsfund keine Jodreaktion ergab, daß sich aber in 10 kg des jüngeren Steinsalzes von Neustaßfurt 0,075 mg Jod nachweisen ließen.

Wenn wir nun das Fazit unserer Untersuchung ziehen und dabei eine Zusammenstellung aller positiven Befunde in Tabelle B zugrunde legen, so hat

Tabelle B.

Salzmineral	mg Jod gefunden in 10 kg
Kainit von Kalusz . . . . .	8,7
Steinsalz von Kossow . . . . .	1,7
Hartsalz von Bleicherode . . . . .	0,1
Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt . . . . .	0,42
Jüngeres Steinsalz . . . . .	0,075
Seesalz von Berre . . . . .	0,83
Sels mixtes von Berre . . . . .	mehr als 1,03

sich ergeben, daß einzelne Salzmineralien tatsächlich einen Jodgehalt, wenn auch einen außerordentlich geringen, aufweisen. Es hat wissenschaftliches

Interesse, daß sich in dem Jodvorkommen eine Differenzierung zeigt, je nach Art des Salzminerals. In dem Carnallit von Kalusz hat sich kein Jod nachweisen lassen, im Kainit derselben Lagerstätte 8,7 mg in 10 kg; in dem Carnallit von Neustaßfurt ist selbst in 100 kg kein Jod auffindbar, während es sich im Sylvin des Hartsalzes anreichert.

Für das Vorkommen des Ammoniaks haben Biltz und Marcus <sup>21)</sup> eine ähnliche Differenzierung festgestellt. Sie ist, da der Ammoniakgehalt dem Carnallitgehalt parallel läuft, leicht zu erklären durch die Annahme, daß das Ammoniak in Form von Ammoniumcarnallit vorliegt, welcher mit gewöhnlichem Carnallit Mischkrystalle bildet.

Weniger leicht verständlich ist die verschiedenartige Verbreitung des Jods. Jodcarnallit bildet, wie Böcke nachgewiesen hat, mit gewöhnlichem Carnallit keine Mischkrystalle, und damit steht in guter Übereinstimmung, daß gerade im Carnallit kein Jod zu finden ist. Wenn sich aber im galizischen Kainit das Jod anreichert, wenn es im deutschen Sylvin und in ganz minimaler Menge auch im jüngeren Steinsalze nachweisbar ist, so müssen zu diesen Salzen die betreffenden Jodide doch wohl eine gewisse Affinität, chemischer oder physikalischer Art, besitzen.

Es sei schließlich auf zwei Schlußfolgerungen — eine spezielle und eine allgemeinere — hingewiesen, welche sich aus den festgestellten Tatsachen für die Bildung der Salzlager ziehen lassen.

Die speziellere Folgerung betrifft die Bildung des Hartsalzes von Bleicherode und von Neu-Staßfurt. Hartsalz wird vielfach noch als ein Umwandlungsprodukt betrachtet, welches durch Auswaschung kieserithaltigen Carnallits entstanden sei. Wenn aber das Hartsalz, wie nachgewiesen wurde, jodhaltig ist und der Carnallit jodfrei, dann ist eine Bildung dieses Hartsalzes aus Carnallit meines Erachtens so gut wie ausgeschlossen. Vielmehr scheint mir in dieser Feststellung ein zwingender Grund für die Notwendigkeit zu liegen, eine primäre Ausscheidung des Hartsalzes aus einer etwas Jod enthaltenden Mutterlauge anzunehmen, wie auch der Jodgehalt des im Haselgebirge-Salztön eingelagerten Kainits von Kalusz für seine primäre Natur spricht.

Die zweite Schlußfolgerung bezieht sich auf die Bildung der deutschen Salzlager im allgemeinen. Der quantitativ ermittelte Jodgehalt ist ein äußerst geringer, sehr viel geringer als der Jodgehalt, welchen die beim Eindunsten von Meerwasser auskrystallisierenden Salze aufweisen. Einem Jodgehalt von 0,83 mg in 10 kg Seesalz von Berre steht ein Gehalt von 0,075 mg im jüngeren Steinsalz gegenüber, einem Gehalt von mehr als 1,03 mg Jod in 10 kg „Sels mixtes“ ein Gehalt von 0,1 mg in 10 kg Hartsalz von Bleicherode, dabei enthalten die „Sels mixtes“ noch gar kein Chlorkalium, welches besonders geeignet scheint, Jod zu binden.

Im Kainit von Kalusz, der wahrscheinlich direkt aus dem Meerwasser abgesetzt ist, findet sich der mehr als 20fache Jodgehalt wie in dem jodreichsten deutschen Salzmineral, dem reinen Sylvin.

<sup>21)</sup> Z. anorg. Chem. 62, 184 (1909). Diese Z. 22, 1371 (1908).

Diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit der Walther'schen Anschauung von der Bildung der Zechsteinsalze, eine Anschauung, die ich auf dem 4. deutschen Kalitage in Nordhausen durch gewichtige und für mich wenigstens entscheidende chemische Gründe zu stützen gesucht habe.

Denn wenn ein ursprünglich gewaltige Flächen bedeckendes Zechsteinmeer als Binnensee allmählich im Wüstenklima verdunstete und mehr und mehr einschrumpfte, dann war es unausbleiblich, daß ein großer Teil auch der leicht löslichen Salze in Lagunen eintrocknete, dann später wieder durch atmosphärische Niederschläge gelöst und schließlich den an den tiefsten Stellen sich bildenden Becken zugeführt wurde. Das aber sind Bedingungen, welche eine Zersetzung des Jodmagnesiums unter den Strahlen der Wüstensonne und die Wegführung eines großen Teiles des Jods durch den Wind veranlassen mußten.

## Die Entwicklungsgeschichte des Hegelerschen Blende-Röstofens und sein Verbreitungsgebiet.

Von Hütteninspektor Dr. OTTO MÜHLHAEUER.

(Eingeg. 12./1. 1910.)

Der mechanische Röstofen der Matthiessen und Hegeler Zinc Co. in La Salle dient ausschließlich zum Rösten der Zinkblende. Das Abrüsten derselben ist jedoch weit schwieriger als beim Schwefelkies, weil die Zinkblende selten mehr als 30% Schwefel, häufig weniger, oft nur die Hälfte davon enthält. Andererseits ist sie auch an und für sich weniger leicht zu entschwefeln, und unter Umständen bildet sich das schwer zerlegbare Zinksulfat. Da aber für die Herstellung von Zink der Schwefel möglichst vollständig abgeröstet werden muß, und die für die Pyritabröstung konstruierten Öfen für Blende nicht verwendbar sind, so mußte früher die Blende ausschließlich in Flammöfen mit direkter Kohlenfeuerung totgeröstet werden, wobei alle Schwefligsäure zum Nachteil der Pflanzenwelt in die Atmosphäre entwich. Dieser Zustand würde vielleicht noch länger angedauert haben, und, wie heute noch in Amerika, auch in Europa dort, wo kein lohnender Absatz für Schwefelsäure vorhanden ist, weiter bestehen, wenn nicht der durch den sauren Hüttenrauch<sup>1)</sup> angerichtete Schaden die Behörden zunächst in England, dann auch auf dem Kontinent veranlaßt hätte, den Hütten die Verpflichtung aufzuerlegen, ihr Möglichstes zur Zugutemachung oder wenigstens Unschädlichmachung der im Rauchgase enthaltenen Säuren zu tun. Man hat den Ansprüchen der Behörden nach beiden Seiten hin genügt. Ein Teil der Zinkhütten, dem kein Markt für Schwefelsäure offen stand, hat die aus den Flammöfen entweichenden Rauchgase durch Waschen mit dünner Kalkmilch in Türmen von den Säuren befreit, während andere Hütten, die sich in Bezirken befanden, in denen für Schwefelsäure ein Absatz existierte, das Röstgas unvermischt mit Feuergas herzustellen versuchten, um daraus Schwefelsäure zu fabrizieren.

<sup>1)</sup> R. Hasenclever, Fischers J. B. 1881, 173; E. A. Hering, Die Verdichtung des Hüttenrauches. Stuttgart 1888.