

Die
Salzquellen zu Staraja-Russa,

mit Rücksicht

auf die Möglichkeit des Erbohrens sudwürdiger
Soolen in den Ostseeprovinzen.

MAR
276.

Von

Dr. **Carl Schmidt,**

Professor der Chemie an der Kaiserl. Universität zu Dorpat.

Aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands,
erster Serie, Bd. I. (p. 293—328) besonders abgedruckt.

DORPAT 1854.

Druck von Heinrich Laakmann.

Est. A - 14703

I-365

Der Druck dieser Schrift wird unter der Bedingung gestattet, dass nach Beendigung desselben der Abgetheilten Censur in Dorpat die vorschriftmässige Anzahl Exemplare zugestellt werde.

Dorpat, den 26. Juli 1854.

Abgetheilter Censor de la Croix.

Uebersicht.

Seit G. v. Helmersen ¹⁾ und L. v. Buch ²⁾ die bedeutende Entwicklung des devonischen Systems im nordwestlichen Russland ausser Zweifel gesetzt und dessen Grenzen, bald darauf, von Murchison, Verneuil und Keyserling ³⁾ in bestimmterer Weise für das Düna-, Wolchow- und Onega-Gebiet festgestellt wurden, erhielten die Soolquellen am Ilmen-see das grösste geologische Interesse. Sie boten ein Beispiel des Aufsteigens von Salzquellen aus den ältesten paläozoischen Schichten, deren bedeutende Mächtigkeit durch gleichzeitige Bohrversuche ermittelt wurde, während ihre Horizontalität und Gleichförmigkeit in diesem ganzen Gebiete zu der Hoffnung berechtigte, auch auf andern Punkten desselben sud-

1) Bulletin scientifique de l'Academie de St. Pétersbourg. T. VII. p. 69 ff. und T. VIII, p. 166 ff. (1840.)

2) Karsten's und Dechens' Archiv. XV, p. 59 ff. (1840.)

3) The geology of Russia in Europe and the Ural mountains. London 1845. I, p. 41-69.

Ext. A

25533

würdige Soolen erbohren zu können. Diese Hoffnung wurde nicht wenig durch das häufige Auftreten mächtiger Gypslager gehoben, die vom Peipus-See südwestlich zum Dünagebiete hin, als gliederreiche Kette, bei Isborsk, Adsel, Allasch, Dünhof, Schlok, Birsen etc. zu Tage traten.

Da die Fluss- und Quellensysteme des baltisch-devonischen Gebietes vom Waldaiplateau entspringen, zu dem sich die Kalk-, Thon- und Mergelschichten desselben allmählich, ohne plötzliche Störungen oder Verwerfungen, erheben, so erscheint die Uebertragung der an den Salzquellen und Bohrsoolen des Ilmengebietes beobachteten Verhältnisse auf entferntere Punkte desselben Systems hinlänglich gerechtfertigt.

Unter diesen sind die bei Staraja Russa am Polist, einem Nebenflusse des Lowatj, unter $57^{\circ} 59'$ nördl. Breite und $49^{\circ} 1'$ östlicher Länge vom ersten Meridian ($39^{\circ} 1'$ von Paris), aufsteigenden bei Weitem die bedeutendsten.

An der Westseite des Ilmensees, beim Dorfe Mschtaga und an der Grenze des Pskow'schen Gouvernements, beim Flecken Ssolitza ($58^{\circ} 8'$ nördl. Br. und $48^{\circ} 2'$ östl. L.), entspringen ähnliche Soolquellen. Auf der Ansiedelung Nowaja Russa, 100 Werst südlich von Staraja Russa, an der Mündung der Bjelaja in die Pola, sind noch jetzt Reste alter Soolröhren sichtbar, und ein Dorf auf dem Waldaiplateau, zwischen den Städten Waldai und Korstzy, führt noch jetzt den Namen Siedehaus (Warnitza ¹⁾).

Die erste der Mschtager Soolquellen entspringt im Dorfe selbst, 350' vom Ufer des Schelonj; sie bildet einen kleinen Teich von circa 25' Durchmesser, an dem eine Mühle

1) Tschaikowsky und Warwinsky, über die Soolquellen des Nowgorod'schen und Pskow'schen Gouvernements, im Горный журнал, 1826. XI, p. 39—48.

erbaut ist. Die Soole hat $1\frac{1}{2}^{\circ}$ Beaumé = 1,0105 spec. Gew. und soll vor Zeiten versotten worden sein.

Die zweite Quelle entspringt 2 Werst von der vorigen, in einem schwer zugänglichen Moore. Die Messstange dringt 14' ohne Hinderniss ein, sie zeigt $\frac{3}{4}^{\circ}$ Beaumé = 1,0051 spec. Gew., offenbar durch starken Süßwasserzufluss verdünnt. Noch vor wenigen Jahrzehnten stack eine starke Soolröhre darin.

Die dritte entspringt 12 Werst von Mschtaga, beim Dorfe Podgotschei an einem kleinen in dem Ilmensee mündenden Süßwasserbache; sie zeigt $1\frac{1}{4}^{\circ}$ Beaumé = 1,0086 spec. Gew.

Die vierte, 2 Werst von der vorigen, beim Dorfe Uglach, ist stärker als jene, der ersten ähnlich; ihr Gehalt ist $1\frac{1}{4}^{\circ}$ Beaumé = 1,0086 spec. Gew.

Die fünfte, an einem Nebenflüsschen des Schelonj, nur bei niedrigem Wasserstande sichtbar, entspringt 4 Werst von Mschtaga. Die Soole zeigt $1\frac{1}{2}^{\circ}$ Beaumé = 1,0105 spec. Gew.; sie würde, wie die frühern, bei Abschluss des zuströmenden Wassers, bedeutend concentrirter sein.

Die sechste entspringt 2 Werst von Mschtaga, am jenseitigen Ufer des Schelonj und zeigt 1° Beaumé = 1,0069 spec. Gew.

Alle sechs sprudeln mit bedeutender Kraft auf und werden daher von den Umwohnern Sprudelquellen (Kipün) benannt. Ihr Geschmack ist salzig-bitterlich; sie riechen nach Schwefelwasserstoff.

Bei Nowaja Russa sind, wie erwähnt, noch jetzt alte Soolröhren und Plätze, auf denen Siedereien oder Magazine standen, sichtbar. Der Ursprung derselben datirt weit hinauf; sie sollen beim Einfalle der Litthauer, im Anfange des 15. Jahrhunderts, zerstört worden sein. Inmitten eines jetzt un-

zugänglichen Morastes sollen die Salzquellen entsprungen sein und einen Teich gebildet haben. Das Hauptrohr soll reiche Soole geliefert haben, aber von den Umwohnern verschüttet worden sein, aus Furcht, bei Wiederaufnahme des Salinenbetriebs, ihre Felder und Wiesen zu verlieren. Im ersten Viertel unseres Jahrhunderts liess der damalige Besitzer der Gegend, durch diesen Sumpf einen tiefen Graben ziehen; die aufgeworfene Erde soll sich Tags darauf beim Trocknen mit einem weissen Salzanfluge bedeckt haben, doch wurden die Nachgrabungen nicht weiter fortgesetzt. Das Wasser in den alten Soolröhren, wie das des Sumpfes selbst, ist süss, zeigt aber den eigenthümlichen Soolgeruch.

Beim Dorfe Ladomerka, 20 Werst nordöstlich von Staraja Russa, liegt ein kleiner Sumpf, dessen Oberfläche sich, nach Aussagen der Umwohner, von Zeit zu Zeit mit auswitterndem Salze bedecken soll.

Das Dorf Warnitza (Siederei) endlich erinnert nur dem Namen nach an Salinenbetrieb; die umliegenden Quellen riechen nach Schwefelwasserstoff, liefern aber süsses Wasser.

Die Soolquellen des Pskow'schen Gouvernements gehören dem Flussgebiete des Schelonj an.

Eine entspringt unweit der Mündung des Polona in den Schelonj, beim Gute Koroskowa, inmitten des Flussbettes mit zahlreichen, circa 50 □' bedeckenden Mündungen. In dieselben hineingesteckte Stangen werden mit ziemlicher Kraft emporgeschleudert.

Eine zweite steigt am rechten Schelonjufer, nordöstlich vom Gute Kostijschitz, aus 7 über einen Raum von circa 20 □' vertheilten Mündungen auf; sie ist durch Süswasserzfluss stark verdünnt.

Zwei andere treten am linken Schelonjufer bei Schilskoe zu Tage, die eine hart am Ufer; die andere am Quell eines in den Sitno fliessenden kleinen Bergbaches, nordöstlich von seiner Mündung; ihre Soole ist sehr schwach.

Die bedeutendste dieser Quellen im Pskow'schen Gouvernement entspringt beim Dorfe Ssolza, am linken Schelonjufer, mit 2 circa 80' von einander entfernten Mündungen; sie sprudelt kräftig empor, ihr Geschmack ist rein salzig.

Physisch - chemische Constitution der Soolquellen zu Staraja Russa.

a) Die ursprünglichen Quellen 1825.

Die vor Anlage der Bohrlöcher zum Salinenbetrieb dienenden Soole sprudelt am Ostende der Stadt aus zahlreichen Quellen empor, deren grösste eine Art Fontaine bildet. In letzterer steckt seit alten Zeiten ein noch wolerhaltenes hölzernes Rohr, das der Sage nach tief hinabgehen soll, obschon Messstangen nur 40' hinabreichen. Der Quell steigt 20' hoch auf und gibt in einer Minute 94 Cubikfuss Soole. Die von H. H. Hess (dem nachmaligen Akademiker) 1825 ausgeführte Analyse ergab Folgendes ¹⁾:

7235 gran Soole, in der Platinschale eingetrocknet und geglüht, hinterliessen 219 gran = 3,027 pC. an der Luft zerfliesslichen Rückstand.

912 gran gaben, mit Chlorbaryum versetzt, 3,3 gran schwefelsauren Baryt = 0,124 pC. SO₃ aeq. 0,211 pC. CaO, SO₃.

1) Herrmann, Henric. Hess, nonnulla de fontibus medicatis praesertim in Ruthenia obviis. Dorpati 1825, p. 46—49. (Inauguraldissertation.)

912 gran durch Ammoniak 1,5 gran Niederschlag (geglüht), das sich auf nassem Wege und vor dem Löthrohr als reine Thonerde herausgestellt haben soll, das Filtrat mit oxalsaurem Kali versetzt, der Kalkoxalat-Niederschlag geglüht, eine Quantität kohlensauren Kalks aequiv. 1,41 gran $\text{CaO} = 0,155 \text{ pC. CaO}$.

912 gran mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak und Kali geprüft, keinen Niederschlag, demnach Abwesenheit von Magnesia.

912 gran, mit Natriumplatinchlorid eingetrocknet, hinterliessen beim Auflösen in Wasser keinen Platinsalmiak.

Jede der vier letztern Portionen war vor der Fällung auf je 480 gran eingedampft worden, demnach frei von doppelt kohlensauren alkalischen Erden, Eisenoxydul und freier Kohlensäure. Der Chlorgehalt wurde nicht direkt bestimmt, was um so mehr zu bedauern ist, als er eine wichtige Controle geliefert hätte.

Nimmt man den Ammoniak-Niederschlag als durch etwas kohlensäurehaltiges Ammoniak gefälltes Gemenge von CaO , CO_2 und MgO , HO , nach dem Glühen etwa aus gleichen Theilen MgO und CaO , CO_2 bestehend, an ¹⁾, so erhält man aus diesen Daten

1) Ein aus concentrirtem Soolwasser durch etwas altes an der Luft gestandenes Ammoniak erhaltener Niederschlag hat diese Zusammensetzung; die Arbeit war ein Erstlingsversuch des später ausgezeichneten Verfassers. Die eigene Annahme desselben würde die höchst unwahrscheinliche Zusammensetzung ergeben: In 1000 Theilen:

NaCl . . .	25,2
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cl}_3$. . .	6,3
CaO, SO_3 . . .	2,1
Ca, Cl . . .	1,4

35,0
Wasser 955,6,

wobei das Wasser sauer reagiren und schmecken müsste.

in 1000 Theilen Wasser:

Chlornatrium	24,0
Schwefelsauren Kalk . . .	2,1
Chlorcalcium	2,3
Chlormagnesium	1,9

Summe fester Stoffe . . . 30,3

Wasser 969,7

1000,0.

b) Die erbohrte Soole 1836.

Die Hoffnung, auf Salzlager zu stossen, oder mindestens concentrirtere Soole zu erhalten, veranlasste 1819—1834 das Niedertreiben zweier Bohrlöcher, aus deren einem bei 665', dem andern bei 735' Tiefe die Soole mit bedeutender Kraft empordrang. Die durchsunkenen Straten glichen den am Westufer des Irmensees und nördlich von demselben, auf dem Wege nach St. Petersburg, bloßgelegten; mehr oder minder eisenschüssige thonige Kalksteine lagern über abwechselnden Schichten bunter Thone und lockern Kalk- und Glimmerreichen Sandsteins mit grünlichem plastischem Thone im Liegenden. Die Temperatur der Soole in beiden Bohrlöchern ist $+ 13^{\circ} \text{C.}$, nahezu constant in allen Jahreszeiten; sie liefern zusammen 220 Cubikfuss Soole in einer Minute ¹⁾.

Herr Neljubin unterwarf dieselbe 1836 der Analyse ²⁾; ihre Dichtigkeit war 1,0119; sie enthielt 1,945 pC. fester Bestandtheile, und zwar

1) Dr. von Welz, über die Wirkung und Anwendung der Soolquellen zu Staraja Russa. Petersburg 1843. 8. p. 19.

2) Ibid. pag. 21. Das Detail der Analyse, falls Herr N. dasselbe veröffentlicht haben sollte, ist mir leider nicht zugänglich. Im Горный журнал, den Annales des Mines und dem Bulletin, so wie den Abhandlungen der St. Petersburger Akademie findet sich nichts darüber.

in 1000 Theilen:

Chlornatrium	15,074
Schwefelsauren Kalk	1,736
Chlorcalcium	1,562
Chlormagnesium	0,868
Brommagnesium	0,0027
Jodnatrium	0,0002
Kohlensauren Kalk	0,122
Kohlensaure Magnesia	0,028
Eisenoxyd	0,017
Kieselsäure	0,043
	<hr/>
	19,453

c) Dieselbe 1853.

Die wichtigen Resultate der seitdem angestellten geognostischen Untersuchungen von G. v. Helmersen, L. v. Buch und den Verfassern der „Geology of Russia“, so wie die ausgedehnte Anwendung der Soole und der Salinenprodukte, machten neue umfassendere Analysen nothwendig. Herr Dr. Rieder, dasiger Badearzt, übersandte mir zu diesem Zwecke:

- 1) 2 Flaschen Soolwasser, à 20 Litre, unmittelbar aus dem Bohrloch aufgefangen,
 - 2) 1 Flasche, à 10 Litre, Mutterlauge,
 - 3) 1 Flasche Schlamm, à 3 Litre, aus dem Salzteich,
 - 4) 1 Bündel Dornstein, nach 18jährigem Gradiren (1834 bis 1852),
- die er Anfangs Januar 1853 sorgfältig eigenhändig an Ort und Stelle gefüllt, verharzt und wohlverpackt hergesandt hatte. Alle folgenden Bestimmungen beziehen sich auf dieses Material.

1) Soole.

Dieselbe ist klar, farblos, völlig neutral, geruchlos, trübt sich beim Stehen an der Luft oder Erhitzen zum Sieden und

setzt ein gelbes Gemenge von kohlensaurem Kalk, Magnesia und Eisenoxydhydrat ab.

Dichtigkeit bei + 15° C. im luftleeren Raume

$$= \frac{39,1952}{38,5981} = 1,01547.$$

1 Litre Soolwasser wiegt bei der Temperatur der Quelle (+ 13° C.) 1014,9 Grammen.

- a) 1200 grm., mit Chlorbaryum versetzt, gaben 4,116 gr. BaO, SO₃.
- β) 2400 grm., mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, den Kalkoxalatniederschlag mit Schwefelsäure befeuchtet, gegläht 11,535 CaO, SO₃.
- γ) 1300 gr. nach Fällung des Kalks, mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, 2,720 2MgO, PO₅.
- δ) 1500 gr., nach Fällung der MgO und SO₃ durch Barythydrat, des BaO-Ueberschusses und CaO durch kohlensaures Ammoniak, und schliessliches Verjagen der Ammoniaksalze durch Glühen 20,647 gr. KCl + NaCl, woraus durch Platinchlorid 0,627 gr. KPt Cl₃.
- ε) 300 gr., mit AgO, NO₃ gefällt, 13,383 gr. AgCl + Ag Br. 1).
- ζ) 1000 gr. mit Chlorwasser und titrirter Bromlösung 0,023 Brom.
- η) 1000 gr. durch Kochen für sich 0,090 gr. kohlensauren Kalk, Magnesia und Eisenoxyd, woraus

{ 0,109 CaO, SO ₃ aeq.	0,0801 CaO, CO ₂
{ 0,0135 2MgO, PO ₅ —	0,0101 MgO, CO ₂
{ 0,0036 Fe ₂ O ₃ —	0,0052 FeO, CO ₂

1) Die analytischen Data α bis ε sind Summen von je 3 bis 4 unter einander wol übereinstimmenden Einzelbestimmungen. Der Sachkenner wird den dadurch erzielten Genauigkeitsgrad leicht ermessen. Die Brombestimmung ist das Mittel aus volumetrischen Vergleichen mit einer auf 0.1% Br titrirter Normalbromlösung.

durch Uebersättigen mit kohlensaurem Natron, Eintrocknen mit HCl-Ueberschuss und Wiederaufnahme in Wasser 0,0011 SiO₃.

- 9) 1000 gr. auf $\frac{1}{6}$ Vol. verdampft, mit Alkohol gefällt 2,098 CaO, SO₃ + CaO, MgO, CO₂ und Fe₂O₃, die Alkohol-lösung eingetrocknet, geglüht 17,256 gr., bei deren Wiederauflösen in Wasser ungelöst zurückblieben
- 0,384 gr. MgO
 aeq. 0,937 gr. MgCl + MgBr.

Zu addirende Differenz 0,553 gr., demnach Summe wasserfreier Salze = 19,907.

- 1) 1000 gr. mit Barytwasser gefällt, den Niederschlag im Kohlensäurebestimmungs-Apparat zersetzt 0,282 gr. CO₂ = 149,6 Cub. cent. bei + 13° C. (der Quellentemperatur).

In 3 Litren Wasser konnte weder durch Chlorpalladium noch durch Chlorwasser und Stärkmehl, selbst nach dem Fällen mit kohlensaurem Natron, Eintrocknen des Filtrats, Ausziehen mit Alkohol und abermaliges Eintrocknen, Jod entdeckt werden; grössere Quantitäten der Mutterlauge ergaben das gleiche negative Resultat. Spuren von Phosphorsäure wurden durch Molybdänsaures Ammoniak und Salpetersäure, höchst geringe Spuren von MnO und Al₂O₃ im Fe₂O₃ des durch Kochen erhaltenen Niederschlages η , in wägbarer Menge concentrirt im Dornsteine nachgewiesen. Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung:

In 1000 Theilen Soole (Januar 1853).

Chlornatrium . . .	13,637			
Chlorkalium . . .	0,128			
Schwefelsaurer Kalk .	1,999			
Chlorcalcium . . .	2,201			
Chlormagnesium . .	1,749			
Brommagnesium . .	0,0264			
Kohlensaurer Kalk . .	0,0801	aeq. dopp.-kohlens. Kalk . .	0,1153	
— Magnesia	0,0101	— —	Magnesia	0,0166
— Eisenoxydul	0,0052	— —	E.-oxydul	0,0072
Kieselsäure . . .	0,0011			
Phosphorsäure, Thonerde, kohlens.Manganoxydul: Spuren				
<hr/>				
Summe wasserfr. Salze	19,857			
Kohlensäure . . .	0,238			
Wasser und Spur orga- nischer Substanz .	979,905			
Dieselbe mit Hinzuziehung des 2. Kohlensäureäquivalents der kohlensauren Salze				19,901
Kohlensäure				0,195
Kohlensäurevolum mit Einschluss des zweiten CO ₂ - Äquivalents der doppelt-kohlensauren Salze bei 13° C.				= 126,4 Cub. cent.
Kohlensäurevolum mit Ausschluss desselben, d. h. freie Kohlensäure				= 103,2 Cub. cent.

Controlen.

A) Aus der Summe der Salze.

Durch Combination sämtlicher Einzelbestimmungen wurde die Summe der Salze bestimmt = 19,857 p. M.

Durch direktes Verdampfen mit den durch Verflüchtigung von HBr. und HCl während des Glühens benötigten Corrections-Bestimmungen wurden erhalten 19,907 p. M.

B) *Aus dem Gesamt-Chlorgehalt.*

13,637 gr. NaCl	enthalten	8,276 Chlor.
0,128 gr. KCl	—	0,061 —
2,200 gr. CaCl	—	1,407 —
1,749 gr. MgCl	—	1,307 —

Summe 11,051 Chlor.

1000 gr. Soole gaben 44,610 gr. AgCl, AgBr (ϵ)
 — 0,023 gr. Brom aeq. 0,054 gr. AgBr
 Differenz 44,556 gr. AgCl, worin 11,013 Chlor.

C) *Aus dem Gesamt-Schwefelsäuregehalt.*

1000 gr. Wasser gaben durch Alkohol (ϑ) 2,098 Gyps + kohlen. Erden.
 1000 gr. — — — Kochen (η) 0,090 kohlen. saure Erden.
 Differenz = 2,008 gr. schwefels. Kalk.

1000 gr. Wasser gaben durch Chlor-
 baryum 3,430 BaO, SO₃ aeq. . 1,999 gr.

2) *Mutterlauge.*

Oeldicke hellbräunliche Flüssigkeit, bei längerem Stehen unter 0° grosse wasserheide Krystalle absetzend. Reaction neutral, Geschmack bitter, geruchlos. Die Färbung von organischer Substanz herrührend, da der Salzurückstand gegläht farblos erscheint.

2504 gr. Salinenmutterlauge zerfallen unter 0° in

a) 1363 gr. Krystalle = 54,434 pC.

b) 1141 gr. Fluidum = 45,566 pC.

a) *Krystalle.*

0,905 gr. mit oxals. Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Schwefelsäure gegläht 0,4205 gr. CaO, SO₃, das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak 0,127 2MgO, PO₅.
 2,673 gr. mit Barytwasser, das Filtrat mit kohlen. saurem Ammoniak gefällt, das eingetrocknete Filtrat gegläht 0,0135 gr. KCl + NaCl.

10 gr. mit titrirter Bromlösung 0,0126 Brom.

2,2505 gr. eingetrocknet, gegläht 1,0275 gr. Rückstand = 45,656 pC.; beim Wiederauflösen in Wasser ungelöst zurückbleibend 0,074 MgO

$$= 3,288 \text{ pC. aeq. } \left\{ \begin{array}{l} 0,145 \text{ pC. MgBr.} \\ 7,728 \text{ pC. MgCl.} \end{array} \right.$$

7,873 pC. MgBr + MgCl.

— 3,288 pC. MgO.

Zu addirende Differenz = 4,585 pC.
 plus scheinbarem Rückstande = 45,656 pC.

Wahre Summe der Salze = 50,241 pC.

Die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit SO₃ gegläht 1,028 gr. CaO, SO₃.

b) *Flüssig bleibender Theil.*

Dichtigkeit bei + 14° C. im luftleeren Raume

$$= \frac{35,5534}{25,6935} = 1,3837.$$

2,9505 gr. mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit SO₃ gegläht 0,5975 CaO, SO₃, das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak 0,765 2MgO, PO₅.

4,352 gr. in gleicher Weise behandelt $\left\{ \begin{array}{l} 0,876 \text{ CaO, SO}_2 \\ 1,148 \text{ 2MgO, PO}_5 \end{array} \right.$

5,670 gr. mit Barythydrat, dann mit kohlen. saurem Ammoniak gefällt, das Filtrat eingetrocknet und gegläht 0,0445 KCl + NaCl, woraus durch PtCl₂ 0,036 KPtCl₃.

10 gr. mit titrirter Bromlösung 0,0256 gr. Brom.

3,048 gr. eingetrocknet, gegläht 0,9045 Rückstand = 29,676 pC., beim Wiederauflösen in Wasser ungelöst zu-

rückbleibend 0,214 MgO = 7,021 pC. MgO

aeq. {	0,295 pC. MgBr
	16,509 pC. MgCl
16,804 pC. MgBr + MgCl.	
— 7,021 pC. MgO.	

Zu addirende Differenz = 9,873 pC.
 plus scheinbarem Rückstande = 29,676 pC.

Wahre Summe der Salze = 39,459 pC.

1,824 gr. mit AgO, NO₅ gefällt 2,016 AgCl + AgBr.

Demnach enthalten:

100 Theile Krystalle.	100 Theile flüssig bleibender Theil.
Chlorcalcium	37,575 . 16,466
Chlormagnesium	11,818 . 22,013
Brommagnesium	0,145 . 0,295
Chlornatrium }	0,505 . 0,785 = { 0,591 NaCl 0,194 KCl
Chlorkalium }	
Summe der Salze	50,043 . 39,559
Wasser und Spur org. Substanz	49,957 . 60,441
100,000 . 100,000	

Controlen.

A) Aus der Summe der Salze.

a) Krystalle. b) Flüssiger Theil.

Durch Combination der Einzelbestimmungen	
erhalten	50,043 . 39,559 pC. Salze.
Direkt bestimmt, incl. Glühverlust-	
correction	50,241 . 39,459 pC. Salze.

B) Aus dem Gesamt-Chlorgehalt.

16,466 gr. CaCl enthalten	10,528 pC. Chlor.
22,013 gr. MgCl —	16,447 pC. —
0,591 gr. NaCl —	0,359 pC. —
0,194 gr. KCl —	0,092 pC. —

Summe = 27,426 pC. Chlor.

1,824 gr. gaben 2,016 AgCl + AgBr.

— 0,011 AgBr.

= 2,005 AgCl aeq. . 27,17 pC. Chlor.

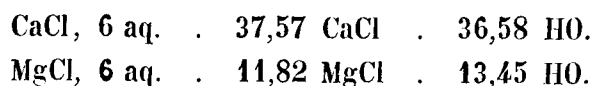
Demnach zerfallen unter 0° 100 Th. Mutterlauge in

54,434 Krystalle.	45,566 flüssigen Theil.	Summe.
Chlorcalcium . . . 20,454	. 7,503	. 27,633
Chlormagnesium . 6,433	. 10,030	. 16,463
Brommagnesium . 0,079	. 0,134	. 0,213
Chlornatrium } 0,275	. 0,358	. 0,633 = { 0,477 NaCl 0,156 KCl.
Chlorkalium }		
Summe der Salze 27,241	. 18,025	. 45,266
Wasser und Spur	•	
org. Substanz 27,193	. 27,541	. 54,734
54,434	. 45,566	. 100,00

Beim Einsieden der Soole werden demnach zunächst die als doppelt-kohlensaure Salze gelösten Carbonate (kohlensaurer Kalk, Magnesia und Eisenoxydul) nebst den Spuren von Manganoxydul, Thonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure gefällt, soweit dieselben nicht schon beim Gradiren mit einem Theil des Gypses am Dornreis blieben, dann krystallisirt der Rest dieses Letztern, dann Chlornatrium mit dem grössten Theil des Chlorkaliums, endlich wird bei stärkster Concentration auch ein kleiner Theil des Brommagnesiums und Chlor-

magnesiums unter Entweichen von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff und Fällung von Magnesiahydrat durch die bedeutende Temperaturerhöhung zerlegt. Aus der Mutterlauge krystallisirt unter 0° CaCl, 6 aq., dann MgCl, 6 aq. heraus; es bleibt in der dadurch verdünnten rückständigen Flüssigkeit vorzugsweise Chlormagnesium, Brommagnesium und der Rest des Chlorcalciums gelöst.

Es binden nämlich nach der Formel



Theoretische Summe des Krystallwassers 50,03 HO.

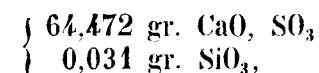
Die Krystalle enthalten 49,96 HO.

3) *Dornstein.*

Beim Hinabtröpfeln der Soole über die Dornwände des Gradirwerks entweicht die Kohlensäure, die Soole wird concentrirter, doppelt-kohlensaurer Kalk, Magnesia, und Eisenoxydul in einfach-kohlensaure Salze verwandelt, letzteres zu Eisenoxydhydrat oxydirt, der schwefelsaure Kalk zum Theil seines Lösungswassers beraubt. Sie krystallisiren demnach am Dornreisig, als concentrisch übereinander gelagerte Krystallschichten, mit ihren Jahresringen. Jedes einzelne Aestchen von $\frac{1}{2}$ bis 1''' Dicke bildet die Axe einer Dornsteinkeule, deren dickster Theil der Aussenseite der Dornwand zugekehrt ist, deren Querbruch strahlenförmig vom Centrum zur Peripherie, d. h. vom centralen Aststück zur jüngstgebildeten Aussenschicht gerichtete monoklinoedrische Gypsprismen bilden. Sie erlangen nach 18jährigem Gradiren einen Durchmesser von 5—9''', sind, bei der überwiegenden Gypsmenge, weiss, in Wasser und Säuren schwer löslich, brausen beim Uebergiessen mit

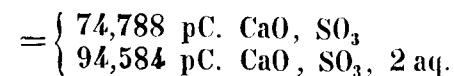
letzterer schwach auf, und verlieren geglüht circa 22 bis 23 pC. Wasser.

α) 86,212 gr. mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpft, die Lösung durch Eindampfen concentrirt, und mit Alkohol versetzt, gaben



die Alkohollösung eingetrocknet, in Wasser wieder aufgenommen, durch NH_3 0,080 Fe_2O_3 (incl. Spur Al_2O_3 und Mn_2O_3), durch oxalsaures Ammoniak, den Niederschlag mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht 3,000 gr. CaO, SO_3 , das Filtrat eingetrocknet, geglüht, die MgO durch Barytwasser gefällt 0,137 MgO, der BaO-Ueberschuss durch kohlen-saures Ammoniak entfernt, das Filtrat eingetrocknet, geglüht 0,855 KCl + NaCl, woraus durch PtCl_2 0,113 KPtCl_6 .

β) 1,446 gr. in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst mit BaCl 1,855 BaO, SO_3



γ) 2,766 gr. geglüht, hinterliessen 2,144 gr. feuerbeständigen Rückstand = 77,512 pC.

δ) 16,370 gr. mit verdünnter Salpetersäure erschöpft, die Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure versetzt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst, und durch schwefelsaure Magnesia gefällt 0,0004 2MgO, $\text{PO}_5 = 0,0016$ pC. PO_5 .

Demnach enthalten 100 gr. Dornstein:

Krystallisirten Gyps (CaO, SO ₃ , 2 aq.)	94,584 =	{ 74,788 CaO, SO ₃ 19,796 HO
Kohlensauren Kalk	2,559	
Kohlensaure Magnesia	0,334	
Eisenoxyd	0,092	(incl. Spur Al ₂ O ₃ und Mn ₂ O ₃)
Chlornatrium	0,952	
Chlorkalium	0,040	
Kieselsäure	0,036	
Phosphorsäure	0,002	
Organische Substanz	} 1,401	
Hygroskopisches Wasser		
	<hr/>	
	100,000	

Controlen.

A) Aus dem Gesamtglühverlust:

94,584 gr. krystallisirter Gyps enthalten . . .	19,796 Wasser
2,559 gr. kohlensaurer Kalk —	1,126 Kohlensäure
0,334 gr. kohlensaure Magnesia —	0,175 Kohlensäure
Organische Substanz und hygroskopisches Wasser	1,401 Wasser etc.

Demnach combinirter Glüeverlust = 22,498 pC.

Direkt gefunden 22,488 pC.

B) Aus der Schwefelbestimmung:

Die Schwefelsäurebestimmung β ergibt 74,788 pC. CaO, SO₃.

Die direkte Bestimmung α ergibt . 74,780 pC. CaO, SO₃.

Vergleicht man das Verhältniss von kohlensaurem Kalk, Magnesia und Eisenoxydul zum Gyps in der Soole und dem Dornstein, so ergibt sich, dass die erstern beim Gradiren nur theilweise durch Verlust des zweiten Kohlensäureäquivalents unlöslich werden, zum Theil noch als Bicarbonate in die Siedesoole übergehen, falls sie nicht bereits in den Soolleitungsröhren, obern Soolkasten und Tröpfelrinnen herausfallen.

4) Schlamm.

Auf dem Grunde des Bassins, in dem die unbenutzt abfließende Soole sich vor dem Weiterfließen sammelt, bildet sich ein schwarzer feinertheilter Schlamm, dessen Constitution und Bildungsweise der des Wickenschlammes auf Oesel etc. analog ist und denselben zu gleicher medicinischer Anwendung geeignet macht. Mit Säuren übergossen, oder in verschlossenen Flaschen längere Zeit aufbewahrt, entwickelt derselbe reichlich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, röthet sich an der Luft durch Bildung von Eisenoxydhydrat, und erweist sich bei genauerer Untersuchung als Gemenge von feinertheiltem hydratischem Einfach-Schwefeleisen, freiem Eisenoxydhydrate, kohlensaurem Kalk und ursprünglicher, durch Verdunstung an der Luft etwas gesättigterer, Soole, mit mechanisch beigemengtem Sande des Untergrundes und in Zersetzung begriffenen Pflanzen- und Thierresten (Conferven, Diatomeen etc.). Er bildet sich als Quellenabsatz, indem die aufsprudelnde Soole an der Luft Kohlensäure verliert, kohlensaurer Kalk, Magnesia und Eisenoxydul, letzteres zu Eisenoxydhydrat oxydirt, sich niederschlagen, die faulenden organischen Reste gleichzeitig etwas Gyps zu Schwefelcalcium reduciren, das sich mit dem Eisenoxydhydrate und nachströmenden kohlensauren Eisenoxydul zu Schwefeleisen und kohlensaurem Kalk umsetzt. Wird der Schlamm in Flaschen eingeschlossen, so geht die Zersetzung gleicherweise weiter; die als Verwesungsprodukt der organischen Substanz unter theilweiser Mitwirkung des Sauerstoffs vom überschüssigen Eisenoxydul gebildete Kohlensäure zersetzt einen kleinen Theil bereits vorhandenen Schwefeleisens, und man findet beim Oeffnen derselben nach einiger Zeit freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff

neben den obenbezeichneten Gemengen. Dass derselbe mit gleichem Rechte, wie der an den baltischen Küsten gebildete, zu Heilzwecken benutzt werden kann, versteht sich nach dem Gesagten wol von selbst, ja, er dürfte diesem ceteris paribus stärkerer Concentration seiner Soole und grösseren Schwefel-eisengehalts halber vorzuziehen sein.

Der am Soolteich, wie an den Schlammputzen anderer Soolquellen des Ilmengebietes beobachtete Schwefelwasserstoffgeruch findet in der theilweisen Zersetzung des bereits gebildeten Schwefelcalciums und Schwefeleisens durch nachströmende kohlensäurereichere Soole seine einfache Erklärung.

Wird der Schlamm der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich das hydratische Schwefeleisen rasch zu $\frac{2}{3}$ schwefelsaurem Eisenoxyde, das sich mit dem reichlich beigemengtem kohlensauren Kalke, unter Kohlensäure-Entwicklung, zu Gyps und Eisenoxydhydrat umsetzt. Man findet demnach den Schlamm um so reicher an Schwefeleisen und ärmer an Gyps, je frischer, umgekehrt um so reicher an letzterm und Eisenoxydhydrat, je länger derselbe der Luft ausgesetzt gewesen. Zu Heilzwecken ist derselbe mithin nur frisch geschöpft, oder in wohlbedeckten Kasten gesammelt, zu verwenden.

Die Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden analytischen Daten :

- a) 4,2095 gr., bei 100° getrocknet, hinterlassen 2,121 gr., geglüht 1,9925 gr. Rückstand.
- β) 12,802 gr., zur Bestimmung des Gesamt-Schwefelgehalts mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen, gaben 1,256 gr. BaO, SO₃.
- γ) 14,037 gr., durch Chlorwasserstoffsäure und Chlorarsen über Quecksilber zersetzt, gaben 100,5 Cub. cent. CO₂, bei 722,4 Mm. Barom. und + 16° C. = 1,247 pC. CO₂.

- δ) 3,028 gr. durch Chlorwasserstoffsäure im Doppelballon zersetzt 0,0689 HS + CO₂ = 2,247 pC. HS + CO₂.
- ε) 10,170 gr. aus chlorwasserstoffsaurer Lösung :
- 0,240 BaO, SO₃,
0,140 KCl + NaCl,
0,078 KPt Cl₃.
- ζ) — der in HCl unlösliche Rückstand, bei 100° trocken = 3,642 gr., geglüht = 3,500 gr. ; davon 1,042 gr. mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen 0,909 SiO₃, 0,080 Fe₂O₃ + Al₂O₃, der Rest CaO, MgO, NaO, KO.
- η) 7,620 gr. aus chlorwasserstoffsaurer Lösung :
- 0,307 Fe₂O₃,
0,028 Al₂O₃,
0,021 SiO₃,
0,516 CaO, SO₃ zur CaO-Bestimmung,
0,046 2MgO, PO₅ zur MgO-Bestimmung.
- θ) 25,757 gr. mit Wasser erschöpft, die Lösung mit Barythydrat eingetrocknet und geglüht :
- 0,291 NaCl + KCl,
0,1225 KPtCl₃.

Demnach enthalten 100 Theile Schlamm :

In Wasser lösliche Bestandtheile	{	Chlornatrium . . 0,985 Chlorkalium . . 0,009 Chlorcalcium . . 0,159 Chlormagnesium 0,126 Brommagnesium 0,002 Schwefels. Kalk 1,382 Kali 0,086 Kohlens. Kalk } Kohlens. Magnes. } Spur	}	= 2,749 gr. Soolsalze und durch Pflanzenvegetation fixirtes, bei deren Zersetzung an Modersäuren gebundenes KO.
----------------------------------	---	---	---	---

In Chlorwasserstoffsäure löslich	}	Schwefeleisen	2,588	= 7,427 gr. Quellenabsatz und in HCl löslicher Theil des Untergrundes.
		Eisenoxyd	1,677	
		Kohlens. Kalk	2,834	
		Thonerde	0,367	
		Kieselsäure	0,021	
		Kali	0,142	
		Natron	0,084	
		Kalk	0,552	
		Magnesia	0,162	
In Chlorwasserstoffsäure unlöslich	}	Kieselsäure	29,001	= 33,412 gr. in HCl unlöslicher Theil der Untergrundsilikate.
		Eisenoxyd }	2,552	
		Thonerde }		
		Kalk, Magnesia }	1,859	
		Kali, Natron }		
Organische Substanz	}	in HCl löslich	1,914	= 3,856 gr. zersetzte Pflanzen- und Thierreste.
		in HCl unlöslich	1,942	
Wasser, mit wechselnden Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure				
			49,614	49,614
			100,00	100,00

Von diesen 1,677 gr. Eisenoxyd mag ein Theil sich beim Herausholen des Schlammes oder während des Transportes in einer lufthaltenden Flasche gebildet haben, so dass der Gehalt an Schwefeleisen als Minimumwerth zu betrachten ist. Jedenfalls ist es nur der kleinere Theil, während der grössere als Eisenoxyd theils im Quellenabsatz, theils im Untergrunde enthalten war. Der Maximumwerth ergibt sich aus der Annahme, dass sämmtlicher Gyps des in Wasser löslichen Schlammantheils, mit Ausnahme der den 0,985 gr. Chlor-natrium äquivalenten als Soolenbestandtheil zu betrachtenden 0,1445 gr. CaO, SO₃, mithin 1,2375 gr. CaO, SO₃, durch Oxydation des FeS zu Fe₂O₃, 2SO₃ und Spaltung dieses letztern durch überschüssig vorhandenen kohlen-sauren Kalk in

Gyps, Eisenoxydhydrat und freie Kohlensäure entstanden sei. Diesen 1,2375 gr. CaO, SO₃ entsprechen 0,7179 Eisenoxyd, aeq. 0,8007 gr. FeS, so dass die grösstmögliche im frischen Schlamm vorhanden gewesene Quantität Einfach-Schwefeleisen 3,389 pC. FeS, die geringste durch Chlorwasserstoffsäure ausziehbares Eisenoxydes 0,959 pC. des frischen Schlammes betragen würde. Ebenso mag ein Theil der durch Chlorwasserstoffsäure ausziehbares 0,162 gr. MgO z. Th. an Kohlensäure gebunden, ein Aequivalent CaO, CO₂ dagegen in den Silikaten präformirt enthalten gewesen sein, was für die Gesamtauf-fassung unwesentlich erscheint.

5) Die Sooldämpfe.

Die Zusammensetzung der Mutterlauge ergab, dass beim Einsieden in flachen eisernen Pfannen im Grossen während der letzten Periode eine kleine Quantität Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure mit den Wasserdämpfen entweicht. Um feste Anhaltspunkte zur Bestimmung der Wirkung von Sooldampfbädern zu gewinnen, bei denen der Dampf durch blosses Erhitzen und Einsieden von Soole in gewöhnlichen Dampfkesseln bis auf circa 1/4 ihres ursprünglichen Volums erzeugt worden, unterwarf ich 2 Litre Soole in einem langhalsigen Ballon mit aufgeschliffenem Helme und daran-gepasstem Kühlrohr der Destillation. Die Soole wurde im wallenden Sieden erhalten, bis 1800 Cub. cent., d. h. 90 Volumprocente derselben übergegangen waren; das Destillat reagirte neutral, trübte sich mit AgO, NO₃ nur höchst unbedeutend, und setzte erst nach 24-stündigem Stehen einen deutlichen Niederschlag = 0,0115 gr. AgCl + AgBr ab. Nimmt man denselben dem direkt aus der Soole

gefällten analog zusammengesetzt an, so entpricht er

$$0,011360 \text{ AgCl} = 0,0001400 \text{ pC. Cl,}$$

$$0,000014 \text{ AgBr} = 0,0000006 \text{ pC. Br.}$$

Der Soodampf, so erhalten, ist demnach als fast reiner Wasserdampf zu betrachten, von dem durch die Dampfschloten des Sudhauses während der letzten Siedeperiode entweichenden wesentlich verschieden, und darf diesem letztern behufs medicinischer Anwendung in keiner Weise substituirt werden.

Technische Benutzung der Soolquellen.

Der Salinenbetrieb zu Staraja Russa ist sehr alt; 1471 bereits überliessen die Novgoroder 10 Siedereien an Casimir, König von Polen ¹⁾. Sie gehörten mehreren Besitzern (Actionären), doch hatten die Bürger von Staraja Russa und Novgorod das Vorrecht ²⁾. Alte Traditionen und Reste von Soolpumpen zeugen für die bedeutende Ausdehnung und verhältnissmässig hohe Stufe der damaligen Werke. Abwechselnd verlassen und wieder aufgenommen, wie 1679 von einem Kaufmanne ³⁾, wurden sie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts Eigenthum der Krone. Die Soole soll damals 6 pC. Salz enthalten haben, durch 28' lange Pumpenröhren aus dem Teiche gehoben und durch Frost bis 9 pC. concentrirt versotten worden sein. Generalquartier-

1) Karamsin, Geschichte Russlands, Bd. VI, pag. 32 der russischen Originalausgabe von 1819. In der Anmerkung 42 pag. 14 gibt Karamsin einen vollständigen Abdruck der Urkunde.

2) Tschaikowsky, Beschreibung der Staraja Russaer Saline. Горный журнал 1825. IV, pag. 96.

3) J. G. Georgi, Geognostisch-physikalische und naturhistorische Beschreibung des russischen Reichs, Königsberg 1798. Bd. III, pag. 28.

meister Bauer legte 1771 nach dem Muster der Hessischen die ersten Gradirwerke an, wodurch die Soole von vielem Pfannenstein und Glaubersalz (?) ¹⁾ befreit worden sein soll. Das Gradirwerk hatte 10 Dornfälle, die Soole floss darin 10500'; des Gradirens und der Holzschonung wegen wurde nur während 3 Sommermonaten gearbeitet. Jeder Sud dauerte 3 Tage und gab bei 140 Cubikfuss Holzverbrauch 160 Pud weisses trocknes Salz; Dornstein, Pfannenstein und Mutterlauge blieben unbenutzt; die Ausbeute von 1777—1787 betrug 1,526778 Pud, mithin circa 2 1/2 Millionen Kilogramme jährlich ²⁾.

Verwendung der Soole und Salinenprodukte zu Heilzwecken.

Die Einrichtung der Soolbäder begann 1834 mit Erbauung des ersten Badehauses, dem 1837 ein zweites grösseres und 1839 ein drittes und viertes mit sehr zweckmässiger und eleganter Ausstattung nach dem Muster der besten deutschen Soolbäder, unter Leitung des Dr. v. Welz aus Würzburg erbaut, folgte. Unter diesen 4 grössern Gebäuden für Warmbäder befinden sich zwei grosse überdachte Bassins zu gemeinsamen Bädern, ein 1839 erbautes besonderes Gebäude für Schlamm- und Soodampfbäder und ein auf dem Salzsee schwimmender Pavillon für kalte Bäder.

Die Soole wird aus der 50 Schritte entfernten Quelle durch eignen Druck in ein grosses mit Blei gefüttertes Re-

1) Georgi, l. c. p. 28.

2) Der Salinenbetrieb hat sich seit dem nicht wesentlich geändert; eine detaillirte und sachkundige Darstellung desselben, im Jahre 1821 durch Abbildungen und Baurisse erläutert, gab der damalige Markscheider Tschaikowsky im Горный журнал 1825.

reservoir geleitet, und aus diesem durch Pumpen theils in ein zweites über dem Niveau der Wannen aufgestelltes, zum Erwärmen der Soole bestimmtes, theils in ein drittes auf dem Dache befindliches Reservoir getrieben, aus dem sie durch kleinere Röhren in die Badewannen geleitet wird. Die Soole im zweiten Reservoir wird durch Dampf auf 60° bis 75° C., die in dem grossen überdachten, zu gemeinsamen Bädern bestimmten Bassin auf 35° C. erwärmt. Seitenwände und Böden letzterer sind mit Blei ausgeschlagen; zum Anwärmen dienen 2 daneben aufgestellte Dampfkessel, aus denen der Dampf durch gusseiserne in Brausen endende Röhren hineingeleitet wird. Das kleinere, für 80 gleichzeitig Badende bestimmt, hat 817 □-Fuss, das grössere für 150 Personen bezeichnete 980 □-Fuss Oberfläche und 6½ Fuss Tiefe, zum Füllen und Erwärmen des kleinern sind 4, des andern 5 Stunden erforderlich; die Dampfrohren sind zur Sicherheit mit Gallerieen umgeben. Diese ebenso grossartigen als zweckmässigen Anlagen wurden dem Publikum sofort mit der grössten Liberalität geöffnet, sie fanden rasch allgemeine Anerkennung und wurden bereits in den ersten 6 Jahren ihres Bestehens (1837—1842 incl.) von 5380 Badegästen besucht und erfolgreich benutzt. Von dieser Zahl.

Genasen völlig	2641	=	49,1 pC.	der Kranken,
wurden wesentlich gebessert	2321	=	43,1 pC.	—
blieben ungeheilt	396	=	7,4 pC.	—
starben	22	=	0,4 pC.	—

5380 = 100,00.

Nach dem Tode des ersten Badesarztes Dr. v. Welz, dessen obenerwähnter Schrift diese Angaben entnommen sind, auf die hier des Weiteren wegen verwiesen werden muss,

übernahm Dr. Rieder die ärztliche Leitung, durch dessen Zuverlässigkeit und wissenschaftliches Interesse diese Untersuchung ermöglicht wurde.

Mögliche Erweiterung des Salinenbetriebes zu Staraja Russa.

Aussichten auf Gewinnung von Bohrsoolen in den Ostseeprovinzen.

Die Nähe bedeutender Steinkohlenlager, die Leichtigkeit der Holzzufuhr auf dem Polist und Lowat, die unmittelbare Wasserverbindung mit St. Petersburg durch den Ilmensee, Wolchow und Ladoga-Kanal bei der grossen Entfernung der Salzlager zwischen Ural und Wolga, Bessarabien, der Krym etc., machen die Soolquellen des Ilmengebietes zu natürlichen Versorgern der baltischen Provinzen. Nach den Resten alter Salzwerke, historischen Ueberlieferungen und Traditionen zu schliessen, muss der Salinenbetrieb früher ausgedehnter gewesen, theils durch Kriege, theils durch grössere Leichtigkeit überseeischer Zufuhr aus den westeuropäischen Salinen mehr und mehr gesunken sein. Die mittlere Jahresproduktion betrug gegen Ende des vorigen Jahrhunderts nur circa 150,000 Pud, um 1825 circa 180,000 bis 200,000 Pud, die vom Jahre 1851 nur noch 100,096 Pud; der grösste Theil der Soole fliesst, wie erwähnt, unbenutzt ab, die Salinenabfälle werden technisch nicht verwerthet und der Betrieb wird daher bei der geringen Grädigkeit der Soole unverhältnissmässig kostspielig. Diesem Uebelstande lässt sich bei der ausserordentlichen Ergiebigkeit der Soolquellen auf dreierlei Weise begegnen:

- 1) Durch möglichst vollständige Verwerthung der Nebenprodukte (Mutterlauge und Dornstein).
- 2) Durch Erweiterung der Gradirwerke und dadurch erzielte Ersparniss an Brennmaterial.
- 3) Durch versuchsweises Niedertreiben von Bohrlöchern (Bohrschurfen) in verschiedenen Gegenden des Gebietes, namentlich gegen das Waldaiplateau hin, um concentrirtere Soolen ohne Süßwasserzufluss, wo möglich das dieselben speisende Salzlager selbst zu erbohren.

Die staatsökonomische Bedeutung der Saline und ihr Reinertrag für die Krone muss sich bei Beachtung dieser drei Punkte aufs Doppelte und Mehrfache steigern. Wir wollen sie der Reihe nach im Folgenden näher beleuchten.

1) Verwerthung der Nebenprodukte.

1000 Pud Soole liefern, den Analysen 1 und 2 nach, 7,8728 Pud Mutterlauge. Bei einer Jahresproduktion von 200000 Pud Kochsalz werden demnach 115780 Pud Mutterlauge erhalten, aus der unter 0° 63024 Pud Krystalle *a)* anschliessen, während 52756 Pud flüssigbleibender Secundär-Mutterlauge *b)* abfließen, die für den medicinischen Jahresbedarf mehr als hinreichend sind. Die Krystalle bestehen grösstentheils aus Chlorcalcium; das mitkrystallisirte Chlormagnesium kann nöthigenfalls leicht durch Zusatz von Kalkhydrat unter Fällung von Magnesiahydrat vollends in ersteres umgewandelt werden. Doch sind dieselben als solche mehrseitiger Anwendung fähig. Das krystallisirte Chlorcalcium = CaCl, 6 aq. findet zu Kältemischungen, das wasserfreie = CaCl zum Entwässern des Alkohols behufs der Fabrikation von Leuchtspiritus, Firnissen etc. in vielen Gewerben Anwendung; concentrirte Lösungen von Chlormagnesium endlich

zerfallen beim Schmelzen und Glühen unter Wasserersetzung in entweichende Chlorwasserstoffsäure und Magnesia, deren erstere wiederum, theils als solche, theils durch Manganhyperoxyd oxydirt, als Chlor, sehr vielseitiger Verwendung in der Färberei, Papierfabrikation, zur Chlorkalkbereitung etc. fähig ist.

Conditoren, Eisfabrikanten, Köche etc. bedienen sich zu Kältemischungen gegenwärtig, in Ermangelung eines bessern im Handel zugänglichen Materials, des Kochsalzes, um durch Mischen mit Schnee oder gehacktem Eise während der Sommermonate in Metallbüchsen gebrachte Erfrischungen (Gefrorenes, gelée etc.) unter 0° zu erkalten. Krystallisirtes Chlorcalcium bringt unter gleichen Verhältnissen eine dreimal stärkere Temperaturerniedrigung hervor, nämlich:

1 Th. Schnee mit 1 Th. Kochsalz	eine Temperaturerniedrigung von 0° bis — 17° C.
1 Th. — — 1 Th. CaCl, 6 aq.	— — — 0° bis — 49° C.

3 Theile Kochsalz sind demnach für den Eisfabrikanten etc. äquivalent 1 Theil krystallisirtem Chlorcalcium, letzteres besitzt für diesen Zweig der Technik den dreifachen Handelswerth des erstern. Die Mutterlaugekrystalle verhalten sich reinem Chlorcalcium völlig analog; 63024 Pud (Jahresproduktion) derselben sind für diesen Zweck gleichwerthig 3. 63024 d. h. circa 189000 Pud Kochsalz. Die Winterkälte am Ilmensee ist zur Erzeugung derselben mehr als hinlänglich; die Produktionskosten = 0; der Brutto-Jahresertrag der Saline steigert sich durch den Handelsvertrieb dieser Krystalle nach den grössern Städten demnach fast aufs Doppelte, wird den Käufern ein Prämiegewinn von 50 pC. eingeräumt, d. h. 1 Theil derselben zum Preise von 1 1/2 Theil Kochsalz verkauft, obschon sie 3 Theilen gleichwerthig sind, aufs Aundert-halbache, der Netto-Ertrag, nach Abzug der Salinenbetriebskosten, natürlich um ein Vielfaches.

Erweist sich der Absatz als unzureichend, so kann der Rest, wie erwähnt, durch Schmelzen mit etwas Kalkhydrat in eisernen Pfannen entwässert, als rohes Chlorcalcium behufs der Alkoholentwässerung in den Handel gebracht werden ¹⁾. 100 Pud Krystalle liefern unter Zusatz von 7,1 Pud Aetzkalk, der vorher durch Bespritzen mit Wasser zu Kalkhydrat gelöst worden, 57,1 Pud wasserfreien Gemenges von Chlorcalcium, Bromcalcium, Magnesia, Chlornatrium und Chlorkalium,

wovon 51,5 Pud reines wasserfreies CaCl,

0,5 — NaCl + KCl.

5,1 — MgO.

Die Anwesenheit letzterer (NaCl, KCl, MgO) beeinträchtigt das Wasserbindungsvermögen des Chlorcalciums nicht im mindesten; 100 Pud dieses rohen Chlorcalciums sind zur Alkoholentwässerung demnach gleichwerthig 90,2 Pud wasserfreien reinen CaCl, dagegen völlig gleichwerthig dem zu gleichem Zwecke bereits im Handel vorkommenden „rohen Chlorcalcium.“

Wird die Secundärmutterlauge *b)* nicht zu Heilzwecken verwendet, so kann dieselbe noch vielseitiger zu technischer Benutzung verwerthet werden. Erst in offenen flachen Pfannen bei gelinder Wärme, dann in geschlossenen Apparaten (Destillationsvorrichtungen im Grossen) bei gesteigerter Temperatur erhitzt, gibt dieselbe ein Gemenge von wasserfreiem Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorkalium und Magnesia im Rückstande, während erst Bromwasserstoffsäure, dann Chlorwasserstoffsäure entweichen und in den Kühlvorrichtungen verdichtet werden. 52756 Pud Jahresproduktion abfliessende Secundärmutterlauge enthalten:

1) Eine mässige Leuchtspiritusfabrik bei Dorpat verbraucht von dem bis jetzt aus dem Auslande bezogenen Salze allein 40 bis 50 Pud jährlich.

Chlorcalcium . . .	8687 Pud	
Chlormagnesium . . .	11613 —	aeq. $\left. \begin{array}{l} 18737 \text{ Pud HCl.} \\ = 23488 \text{ Pud concentr. Salzsäure.} \\ \text{à 1,185 spec. Gewicht.} \end{array} \right\}$
Brommagnesium . . .	156 —	— 135 Pud Brom.
Chlornatrium . . .	312 —	
Chlorkalium . . .	102 —	
<hr/>		
Summa	20870 Pud wasserfreie Salze.	
Wasser	31886 —	
<hr/>		
	52756 Pud.	

Fängt man die zuerst überdestillirende salzsäurehaltige Bromwasserstoffsäure gesondert so lange auf, als Chlorwasser zum Destillat gesetzt, dasselbe noch bräunt, dann die nachfolgende concentrirte Salzsäure, bis der Rückstand zum schwachen Glühen erhitzt ist, und destillirt die rohe Bromwasserstoffsäure für sich unter Zusatz von 74 Pud gepulvertem Braunstein (rohem Manganhyperoxyd), so erhält man theoretisch 135 Pud, in der Praxis, Verlust etc. abgerechnet, circa 80 bis 100 Pud reines Brom, das in der Photographie angewendet wird. Die Quantität der nachfolgenden concentrirten Salzsäure würde bei vollständiger Zersetzung und Vermeidung jeden Verlustes 23488 Pud betragen. Da jene indess bei geringerer Hitze unvollständig ist, und dieser nicht ganz vermieden kann, so mag die wirklich erhaltene Menge nur auf weniger als die Hälfte = 10000 Pud veranschlagt werden.

Der bei der angenommenen unvollständigen Zersetzung ca. 16000 Pud betragende Rückstand wäre in Filzkörben ¹⁾ in den Trockenräumen aufzustellen: er zerflösse allmählig durch Binden des vom trocknenden Kochsalze abdunstenden Wassers und beschleunigte dadurch das Trocknen des letztern ausser-

1) Gewöhnliche Salztrockenkörbe innen mit Filz ausgeschlagen.

ordentlich. Reine Magnesia bliebe in den Körben zurück, die ödicke durchlaufende Lösung von Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorkalium und unzersetzt gebliebenem Chlormagnesium würde durch Abzugsröhren mit der vom trocknenden Kochsalze abtropfenden und der aus den Siedepfannen selbst abgelassenen ursprünglichen Mutterlauge zusammen in grosse freistehende wasserdichte, leicht überdachte Reservoirs geleitet. Während des Winters krystallisirte in diesen das Chlorcalcium heraus, die von den Krystallen *a*) ablaufende Secundärmutterlauge *b*) würde in der angegebenen Weise auf Brom, Salzsäure etc. weiter verarbeitet und der Fabrikreislauf würde im Frühjahr von Neuem mit Soolgradirung und Einsieden beginnen. Die in den Filzkörben bleibende feinzertheilte Magnesia, bei regelmässigem Turnus auf 200000 Pud Kochsalz Jahresproduktion circa 5000 Pud betragend, könnte durch Rösten mit der 1½fachen Menge Schwefelkies ¹⁾ in schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) verwandelt, oder als solche zu verschiedenen Zwecken in den Handel gebracht werden. In jener Form würde sie circa 30000 Pud krystallisirte schwefelsaure Magnesia (= MgO, SO₃, 7 aq.) und als Nebenprodukt, d. h. als Rückstand nach dem Auslaugen des gerösteten Gemenges von Magnesia und Schwefelkies, circa 5000 Pud Eisenoxyd liefern. Letzteres könnte aufgehaldet, nach einer Reihe von Jahren auf Eisen verhüttet oder als solches (Colcothar, caput mortuum, Eisenroth) anderweitig verwerthet werden. Will man dasselbe bei unzureichendem Absatz durch Wechselersetzung mit Kochsalz in Glaubersalz, dieses weiter in Soda verwandeln,

1) Schwefelkies findet sich in der Umgegend reichlich, z. B. als vollständiges, fast zu Tage tretendes Lager oberhalb Staraja Russa, am linken Lowatufer beim Dorfe Kunitz und kann unmittelbar an der Bruchstelle aufgeladen, stromabwärts bis Staraja Russa gellöst werden. Горный журнал 1826. XI, pag. 32.

deren Absatz unbeschränkt ist, so kann das im Flammofen mit Holz- oder Steinkohlenfeuerung geröstete Gemenge von Magnesia und Schwefelkies, nachdem es behufs völliger Oxydation des Eisens noch mit etwas Soole befeuchtet an der Luft gelegen, unmittelbar mit gradirter Soole ausgelaugt, und die, schwefelsaures Natron (Glaubersalz) und Chlormagnesium enthaltende Lösung in grossen Reservoirs gesammelt, der Winterkälte ausgesetzt worden, wo Glaubersalz herauskrystallisirt, Chlormagnesium gelöst bleibt. Hiezu kommt noch der leicht als Gyps und Glaubersalz oder Soda zu verwerthende Dorn- und Pfannenstein, dessen Jahresquantum auf circa 40000 Pud veranschlagt werden kann, wovon 37500 Pud krystallisirter Gyps, kohlensaurer Kalk, Magnesia und Eisenoxyd als Düngmaterial und circa 2500 Pud mechanisch eingemengtes Kochsalz zur Sodafabrikation zu verwerthen wären.

2) Erweiterung des Salinenbetriebes.

Die Hauptmündung der natürlichen Soolquellen gab im Jahre 1825 allein 94 Cubikfuss = 2661,6 Litre Soole in einer Minute ¹⁾. Die beiden Bohrlöcher lieferten im Jahre 1842 zusammen das Doppelte, nämlich 220 Cubikfuss = 6229,3 Litre in einer Minute ²⁾. Sind diese Angaben richtig, so gehören sie zu den reichsten bekannten Soolquellen ³⁾. 220

1) Tschaikowsky im Горный журнал 1826. XI, pag. 40.

2) Dr. v. Welz a. a. O. pag. 19. Hier hat sich offenbar ein Druckfehler eingeschlichen; es heisst: „beide Quellen geben zusammen in einer Minute 220 Cubikfuss oder 38 Cubikfaden Soole.“ — 220 Cubikfuss sind aber nicht 38, sondern nur 0,6037 Cubikfaden. Direkte neue Bestimmungen an Ort und Stelle würden die Angabe leicht controliren.

3) Das 1795 Fuss tiefe Bohrloch zu Grenelle lieferte im März 1841 2361 Litre Wasser, das 2062 Fuss tiefe Bohrloch zu Neusalzwerk bei Preussisch Minden Ende Mai 1843 — 1391 Litre 4procentige Soole binnen einer Minute. Poggendorff's Annalen LIX, pag. 495.

Cubikfuss Soole von 1,01547 spec. Gew. wiegen bei der Quelltemperatur (+ 13° C.) 386,42 Pud; die nach letztrer Angabe beiden Bohrlöchern binnen 24 Stunden entströmende Soolmenge beträgt demnach 536440 Pud, worin 7315,5 Pud Kochsalz, die binnen 150 Tagen Gradirzeit (April bis September) aufsteigende 80,466000 Pud Soole auf 1,097200 Pud Kochsalz, von denen höchstens $\frac{1}{5}$ wirklich gewonnen wird, $\frac{4}{5}$ unbenutzt abfließt.

Die Soole wird durch Gradiren nur bis 9 pC. Salzgehalt gebracht; durch Vergrößerung des Gradirwerks und öfteres Tröpfelnlassen kann dieselbe bis 20 pC. 1) concentrirt werden, wodurch mit $\frac{2}{5}$ des gegenwärtigen Holzverbrauchs die gleiche Menge oder mit dem jetzigen Aufwand an Brennmaterial statt 200000 Pud, vielmehr 500000 Pud Kochsalz nebst der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Mutterlauge erhalten, überdies die unweit Staraja Russa geförderten Steinkohlen 2) sehr wohl benutzt werden können.

Die mittlere Sommerwärme von Staraja Russa beträgt + 17° C. 3), gleicht also der Norddeutschlands, der Feuchtigkeitsgrad der Luft ist nicht bedeutender; einer Erweiterung des Gradirbetriebs steht daher kein natürliches Hinderniss im Wege.

1) Die nur 2,8 proc. Kochsalz enthaltende natürliche Soole zu Artern wurde vor Anlegung des Bohrlochs durch Gradiren bis 21 pC. concentrirt versotten.

2) Sie stehen zwar den englischen nach, und ähneln mehr Braunkohlen, sind indess für diesen Zweck vollkommen brauchbar.

3) *Хозяйственно статистическій Атласъ Европейской Россіи. Изданный Департаментомъ сельскаго хозяйства. Санктпетербургъ 1852.* (Landwirthschaftlich-statistischer Atlas des europäischen Russlands. Herausgegeben vom landwirthschaftlichen Departement. St. Petersburg 1852.) Die 2. Karte.

3) *Niedersenkung neuer Bohrlöcher.*

Die natürlichen Soolquellen und Bohrlöcher zu Staraja Russa stehen hinsichtlich ihres geringen Salzgehalts, dagegen ausserordentlicher Ergiebigkeit der Quelle zu Artern in Thüringen am nächsten. Sie liefert 110 bis 120 Cubikfuss Soole in einer Minute bei 2,8 pC. Kochsalzgehalt. Unweit der natürlichen Quelle wurde im October 1831 eine Bohrarbeit begonnen, die in einer Tiefe von 681 Fuss auf Gyps, Ende November 1837 bei 1015 Fuss auf reines Steinsalz führte, und nach Durchbohrung eines 13 Fuss mächtigen Lagers desselben eine fast gesättigte Soole von 27,4 pC. Salzgehalt zu Tage förderte. Ein Jahrhundert früher hatte ein in derselben Gegend bis 580 Fuss niedergesenktes Bohrloch noch über dem Gyps eine Quantität schwächerer, nur 7procentiger Soole ergeben. Wahrscheinlich würden einige 100 Fuss tiefer, als die beiden zu Staraja Russa, fortgesetzte Arbeiten auch bei unsrer ältern Gebirgsformation ein gleich günstiges Resultat liefern. Die Untersuchungen von Bigsby haben gezeigt, dass Soolquellen und festes Steinsalz selbst in noch ältern Schichten, dem silurischen Systeme der nördlichen vereinigten Staaten und Kanada's auftreten. Im Norden des Ontario-Sees findet sich Steinsalz, an den nördlichen Küsten des Erie-Sees bei Oxford, Camden und an andern Orten treten Salzquellen auf 1). Diese Gebirgsschichten sind denen Ehistlands und der Insel Oesel identisch; sie werden von der devonischen Formation des Wolchow- und Dünagebietes überlagert, aus der die Soolquellen um den Ilmensee entspringen. Kalk- und Thonschichten wechsellagern hier in hinlänglichem Ansteigen zum

1) *Silliman's American Journal. VIII, pag. 77.*

Waldaiplateau, um, wie der Erfolg bereits gezeigt, den stark verdünnten Soolestrahl kräftig emporzutreiben. Wird dieser auf einer andern Stelle glücklich vermieden oder durch nachgetriebene Röhren abgeschnitten, und die die Teufe in 700 Fuss bildende blaue Thonschicht weiter durchsunken, so wäre ein Erbohren von Salzthon oder Gyps, hinterher reinen Steinsalzes durchaus nicht unwahrscheinlich, und damit der Kapitalwerth einer jährlichen Einfuhr von 5—6 Millionen Pud Salz durch die Ostseehäfen dem Lande erhalten. Das negative Ergebniss der bisher in Livland begonnenen Bohrarbeiten beeinträchtigt diese Hoffnung nicht im mindesten. Der von der ökonomischen Societät am Gypsbruche bei Allasch, unweit Wenden an der livländischen Aa, unternommene Bohrschurf gieng nur bis 140 Fuss Tiefe, der am Hause des Herrn Baron v. Bruiningk in Dorpat nur bis 190 Fuss, die 15 Bohrbrunnen Riga's, nach durchsunkener Tribsandschicht in einer Tiefe von 50—80 Fuss auf Kalk und Gyps führend, nur bis 220 Fuss, also 170 Fuss unter dem Ostseespiegel, der auf dem Marktplatze in Mitau gleicherweise nur bis 170 Fuss unter letztern.
