Die Abraumsalze.

Von **Herm. Rost.**

Litteratur.

Neumayr: Erdgeschichte. Leipzig 1890.
Bischof, F.: Steinsalzbergwerke bei Stassfurt. Halle 1875.
Pfeiffer: Die Stassfurter Kaliindustrie. Braunschweig 1887.
Precht: Die Salzindustrie von Stassfurt und Umgegend. Stassfurt 1891.
Ochsenius: Die Bildung der Steinsalzlager. 1877.
Reinwarth: Die Steinsalzablagerungen von Stassfurt und die dortige Kaliindustrie. Dresden 1871.
Hammerbacher: Geognostische Verhältnisse, spectroskopische Untersuchungen und chemische Analysen der Stassfurter Abraumsalze. Erlangen 1874.
Leonhards Jahrbücher für Mineralogie. 1871.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1868.
Weselsky & Benedikt: Aufgaben zu quantitativen Analysen. Wien 1892.
Bollay: Chemisch-technische Untersuchungen. 1889.
Prometheus II, von Thumen: Die Kalisalze.
Statistische Tabellen über Hamburgs Handel u. Schifffahrt 1894.

I.

Das Salz ist das einzige Mineral, das als Nahrungsmittel des Menschen Verwendung findet und ihm als Würze seiner Nahrung unentbehrlich ist. Wenn auch die direkten Beweise für die Verwendung des Salzes in den frühesten Zeiten nur äusserst gering sind, so wird man aus der Unentbehrlichkeit desselben schon auf eine sehr frühzeitige Verwendung schliessen können. Das numerische Anwachsen der Menschheit, die gesteigerte Kultur und die damit verbundene verfeinerte Lebensweise haben sicher die Nachfrage nach diesem Bedarfsartikel ungemein gesteigert, sodass das Salz wohl eines der ersten Dinge gewesen sein wird, dessen sich der Tauschhandel bemächtigte und zugleich werden die Salinargebiete zu den „ältesten Kulturpunkten zählen, an denen der Mensch seit Jahrhunderten eine nahezu ununterbrochene industrielle Thätigkeit ausübt.“ [1]) So bezeichnen die schon vor Christi Geburt auftretenden „Salzstrassen“, die vom wärmeren Süden, den Küsten des Mittelländischen und Schwarzen Meeres, nach dem an Salz ärmeren Norden führten, den Weg, auf dem unter Mühen und Gefahren diesem die aus dem Meerwasser gewonnenen Schätze zugeführt wurden.

Da, wo sich in nordischen Ländern Salzquellen fanden, verwendete man ganz besondere Sorgfalt auf die Erhaltung dieser oft geheiligten Stätte, und nicht selten sind um den Besitz einer solchen Quelle die erbittertsten Kämpfe zwischen den in der Nähe wohnenden Völkerstämmen ausgefochten worden.

Der Name des Städtchens Stassfurt, im Reg.-Bezirk Magdeburg, an der Bode belegen, welches uns im Folgenden hauptsächlich beschäftigen wird, tritt schon verhältnismässig früh auf. 806 wird es in der Geschichte der Kriegszüge Karls des Grossen erwähnt, 1227 wird zuerst von den dort vorhandenen Solbrunnen berichtet. Georg Agricola [2]) beschreibt diese in seinem, einige Jahre nach seinem 1555 erfolgten Tode herausgegebenem Werke „De natura fossilium“ und

[1]) Neumayr: Erdgeschichte II; Uhlig: Nutzbare Mineralien, pag. 725 ff.
[2]) von Thümen: Die Kalisalze. (Prometheus II, pag. 353.)

spricht dabei die Überzeugung aus, dass „man dort beim Graben auf Steinsalz stossen müsse".

Schon zu dieser Zeit, mehr noch in den beiden folgenden Jahrhunderten, hatten die Stassfurter Salinen einen recht bedeutenden Umfang und warfen einen so beträchtlichen Gewinn ab, dass man oft Gelegenheit nahm, den dort sesshaften Adel, der Eigentümer der Saline war, in seinem Vermögen mit den reichen Kaufleuten der Hansastädte auf eine Stufe zu stellen. Die Jahresproduktion betrug in der Mitte des vorigen Jahrhunderts ca. 7 Millionen kg; diese wurden in 30 Pfannen gewonnen. 1796 kaufte der preussische Fiscus die Saline. Infolge der grossen Konkurrenz, welche Dürrenberg dem Salzwerk machte, sank die Rentabilität desselben so sehr, dass der Betrieb zeitweilig ganz eingestellt wurde, und als er 1815 wieder aufgenommen wurde, konnte er doch nur bis 1839 fortgeführt werden. In den dreissiger Jahren hatte man an verschiedenen Stellen des thüringischen Beckens südlich vom Harze Steinsalz erbohrt und begann, es abzuhauen. Dieser Konkurrenz vermochte die Salzgewinnung auf Grund der Verarbeitung einer recht schwachen Sole überhaupt nicht mehr Stand zu halten. Die Regierung liess aber jetzt im Magdeburg-Halberstädtischen Becken Tiefbohrungen anstellen. Im Jahre 1839 wurde in Stassfurt ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 m die obere Grenze des Steinsalzlagers erreichte. In dem Steinsalze wurde die Bohrung noch 325 m weiter fortgesetzt, ohne dass es gelungen war, bei einer Gesamttiefe von 581 m das „Liegende" des Lagers erreicht zu haben.

Bei der Verwertung schien es jedoch fast, als habe man die Erwartungen zu hoch gespannt. Anstatt der erwarteten concentrierten Kochsalzlösung entdeckte man in den zu Tage geförderten Solen nur 27 % Kochsalz, und diese zeichneten sich ausserdem durch einen äusserst bitteren Geschmack aus, der von einer starken Beimengung von schwefelsaurer Magnesia und Chlormagnesium herrührte. Der durch die Reindarstellung des Kochsalzes aus dieser Lösung hervorgerufene Zeit- und Geldaufwand hätte den Betrieb eines solchen Bergbaues äusserst unrentabel gemacht, zudem wurde durch die Untersuchung mit dem Bohrlöffel heraufgeholter Proben bewiesen,

dass man es weniger mit Chlornatrium, sondern weit mehr mit Kalium- und Magnesiumsalzen zu thun habe. Angesichts der damals herrschenden Verhältnisse war dieser Erfolg ein so ungünstiger, dass er leicht hätte die vollständige Einstellung des Unternehmens herbeiführen können. Dass dieser Fall nicht eintrat, ist vorzugsweise das Verdienst der Herren Professor Marchand und Dr. Karsten, welche das selbst in noch grösserer Tiefe vorherrschende Chlormagnesium sowie die übrigen verunreinigenden Salze dahin deuteten, dass nur die oberste Partie des Salzlagers aus leichtlöslichen Magnesiasalzen bestehen könne, dagegen in grösserer Tiefe sich jedenfalls reines Chlornatrium finden müsse. Die Wichtigkeit der bergmännischen Gewinnung des Steinsalzes veranlasste die preussische Regierung, ganz abgesehen von der hohen wissenschaftlichen Bedeutung, die die Aufschliessung des gefundenen Steinsalzlagers haben musste, insofern sie uns Anhaltspunkte für die Entstehung der Salzlager zu geben vermochte, dem Rate der genannten Gelehrten zu folgen. Der Steinsalzbergbau wurde 1852 mit zwei Schächten („von der Heydt“ am 4. Dezember 1851, „von Manteuffel“ am 31. Januar 1852 angehauen) in Stassfurt eröffnet. In fünf Jahren waren die Schächte auf 333,5 m in das Steinsalz niedergebracht. Die Kali- und Magnesiasalze waren in 256—280 m Tiefe durchörtert worden.

Jetzt zeigte sich, dass die Ansicht Marchand's und Karsten's völlig richtig gewesen war, denn man hatte ein Steinsalzlager von sehr reiner Beschaffenheit und bedeutender Mächtigkeit (vorläufig mehr als 300 m) erbohrt.

Der grossartige Erfolg, den die vom preussischen Fiscus ausgeführten Bohrungen gezeitigt hatten, veranlasste die anhaltische Regierung, auf ihrem Gebiete unweit Stassfurt ebenfalls 1858 einen Bergbau auf Steinsalz in's Leben zu rufen. Das etwa 2000 m südöstlich von den Stassfurter Schächten angelegte Salzbergwerk hatte eine so günstige Lage, dass bereits 1862 die Förderung des Salzes aufgenommen werden konnte. Diesen beiden Bergwerken schlossen sich an den verschiedensten Punkten des Magdeburg-Halberstädtischen Beckens bald weitere neue Schächte an.

Der Zweck aller unternommenen Bohrungen war die

Auffindung des Chlornatriumlagers gewesen, und dieses wurde in der ersten Zeit des Bergwerksbetriebes in jener Gegend allein gewonnen. Man musste die Kalium- und Magnesiumverbindungen, um zum Steinsalz gelangen zu können, abräumen und gab ihnen daher jenen Namen, unter dem sie gewöhnlich noch heute verstanden werden: „Abraumsalze".

Bald erkannte man aber den hohen Wert, den die kalireichen Abraumsalze besassen und nun befassten sich die Bergwerke fast ausschliesslich mit der Förderung dieser Salze. Kurze Zeit nach der 1868 erfolgten Aufhebung des Salzmonopols in Preussen entstanden in Westeregeln, Neustassfurt, Aschersleben u. s. w. mehrere Schächte, welche ausschliesslich zur Gewinnung der Kalisalze dienen. Waren doch die Quellen für das in der Industrie erforderliche Kali nur äusserst spärlich! War doch die Landwirtschaft einzig auf das Kali angewiesen, welches der tierische Dünger bot, der oft noch zu Gunsten der Industrie beschnitten wurde! Vor der Verwertung des grossartigen Stassfurter Kalilagers lieferten die Asche der Pflanzen der Salpeter, die Rübenmelasse, sowie die Mutterlauge vieler Salzsolen das Material zur Gewinnung der Kalisalze. Diese Quellen vermochten aber einerseits nicht der sich mächtig entwickelnden chemischen Industrie genügendes Material zu liefern, andererseits war dieses der starken Verunreinigungen wegen nur von recht geringem Werte. Dazu kam noch der Übelstand, dass man dem Ackerboden die entzogenen Kalisalze nicht wiederzugeben vermochte, da ja Landwirtschaft und Forstwirtschaft Lieferanten der Industrie geworden waren.

Die epochemachenden Lehren J. Liebig's über die Ernährung der Pflanzen und den hohen Wert der mineralischen Nährstoffe lenkten die Aufmerksamkeit auf die missachteten Abraumsalze, für die jetzt ein Absatzgebiet gefunden war, das die Ausbeutung jener Lager in grossartigstem Massstabe rechtfertigte. Doch hatte die Einführung der Kalisalze in der Landwirtschaft mit recht bedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen, die dadurch hervorgerufen wurden, dass man hoffte, die Abraumsalze direkt verwenden zu können. Der Grund lag teils in der äusserst verschiedenen Zusammensetzung der

Salze, teils in der Anwesenheit des dem Pflanzenwuchse sehr schädlichen Chlormagnesiums. Wenn nun auch einige Salze (Kainit, Sylvin etc.) direkt Verwendung finden konnten, so musste die Mehrzahl der Salze gereinigt werden. Die Kaliwerke kamen den Bedürfnissen der Landwirtschaft denn auch bald entgegen und liefern jetzt seit langem das Salz in einer Beschaffenheit, dass die Landwirtschaft den gehofften Nutzen aus dem grossartigen Kalivorrate der Salzlagerstätten zu ziehen vermag. Besonders gilt dies von solchen Äckern, welche neben den Kalisalzen eine Phosphorsäuredüngung erfahren, und es wird mit Hülfe dieser beiden Düngemittel möglich sein, die ausgedehnten Moor- und Sandflächen mit der Zeit in fruchtbare Ländereien zu verwandeln.

Ausser der Landwirtschaft kommt die bedeutende Produktion von Kalisalzen in den verschiedenen Zweigen der chemischen Technik in Betracht. Die Darstellung der Pottasche, des Salpeters, des chlorsauren Kalis, des chromsauren Kalis und des Alauns, des Chlorkaliums, des Glaubersalzes, des Kaliumsulfats etc. etc. hat sich, seitdem man die Stassfurter Salze verarbeitet, ungemein gesteigert und der chemischen Industrie ihre riesige Ausgestaltung ermöglicht.

Diese eminente Bedeutung der Kalisalze veranlasste fortgesetzte Bohrungen an allen Orten, an denen Steinsalz lagerte, um die über ihm ev. Anwesenheit von Kalisalzen zu konstatieren. Die Bohrungen sind an manchen Stellen von gutem Erfolge begleitet gewesen, so hat man neue Kaliwerke in Vienenburg bei Goslar, in Thiede bei Braunschweig, in Roschwitz bei Bernburg und in neuester Zeit in Jessenitz in Mecklenburg angelegt.

Der Wunsch, über dem mächtigen Steinsalzlager von Wieliczka ähnliche Kalisalzlager zu finden, veranlasste auch die österreichische Regierung zu eifrigen Nachforschungen. Leider blieb nicht nur der gewünschte Erfolg aus, sondern es wurde durch die Unvorsichtigkeit bei der Bohrung, dadurch, dass eine nicht zu bewältigende Wasserader angeschlagen wurde, ein bedeutender Schaden herbeigeführt. Bessere Resultate erzielte man in Kalusz in den Ost-Karpathen, wo H. Rose schon 1850 das Vorkommen von reinem Sylvin

konstatiert hatte. Man fand dort 1868/69 in den mittleren Tertiärschichten eine Sylvinschicht von 13,3 m Mächtigkeit, völlig frei von Magnesiasalzen und bald darauf ein Kainitlager von 25,3 m Mächtigkeit. Dieses enthält ca. 61,77 % Kainit, 10,80 % Sylvin, 20,67 % Steinsalz, 5,65 % Thon. Es ist somit Österreichs Wunsch, in Galizien ebenfalls die höchst gewinnbringende Kaliindustrie einzuführen, teilweise erfüllt.

II.

Es ist in dem vorigen Abschnitt die Behauptung ausgesprochen, dass die Auffindung der Abraumsalze im Magdeburg-Halberstädtischen Becken Gelegenheit geworden sei, die Meinung über die Entstehung unserer Salzlager zu klären.

Nach der Durchbohrung des Alluviums, welchem roter Thon und Gyps folgten, stiess man auf Schichten des Buntsandsteins, der eine mächtige Schicht von Anhydrit von verschiedener Stärke (40 — 90 m) bedeckte. An einigen Orten, so z. B. in Neustassfurt im Schachte „Agathe", sowie in den Schächten „Achenbach" und „Ludwig II.", östlich von Stassfurt, entdeckte man unter dem eben genannten Buntsandstein und einem wenig bedeutenden Gypslager, ein sehr reines Steinsalzlager, „das jüngere Steinsalz", das von dem eigentlichen „älteren" Hauptlager durch Anhydrit und darunterliegendem Salzthon getrennt war. Dieser hat durchweg eine Mächtigkeit von 8 m und besteht in seinem unteren Teile vorzugsweise aus schwefelsaurem Kalk, in der Mitte aus Magnesia und Thon, oben zur Hälfte aus Thon, während die andere Hälfte von kohlensaurer Magnesia gebildet wird. Diese zum grössten Teile aus unlöslichen Stoffen bestehende Bedeckung des eigentlichen Salzlagers bildete ein ganz vorzügliches Schutzmittel gegen die Mulde später überflutende Wassermassen.

Über die Mächtigkeit des unter dem Salzthon liegenden Steinsalzlagers war man lange Zeit völlig im Unklaren. Erst

in jüngster Zeit hat man in einer Bohrung, die auf Veranlassung des preussischen Fiscus in der Nähe von Merseburg unternommen wurde, das Liegende des Lagers erreicht. Man fand, nachdem die obere Grenze des Steinsalzlagers bei 80 m Tiefe passiert war, das Liegende bei 1250 m [1]). Es wurde von Anhydrit, schwarzem Schiefer und Stinkstein gebildet; doch konstatierte die fortgesetzte Bohrung von 1280—1290 m Tiefe ein neues Steinsalzlager. Bei 1293,5 m wurde die weitere Bohrung in grauem Anhydrit eingestellt. Wenn auch die sonstigen zahlreichen Bohrungen nicht stets solche grossartige Ausdehnung des Lagers bewiesen (so erreichte man [2]) schon in Solvayshall bei 592 m den Anhydrit, von 624—634 m wieder Steinsalz), so erscheint die Annahme einer durchschnittlichen Mächtigkeit des Lagers von 1000 m nicht als zu hoch gegriffen. Von dieser Tiefenausdehnung würden $^9/_{10}$ für das Chlornatriumlager, ca. 100 m für die Abraumsalze zu rechnen sein.

Was die Bildungsweise dieser gewaltigen Salzablagerung betrifft, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit Meeressedimenten zu thun haben. Gegenüber [2]) den mechanischen Ablagerungen, die zu allen Zeiten in grossartigem Masse im Meere geschehen sind und noch beobachtet werden, spielen jedoch die chemischen Abscheidungen eine recht unbedeutende Rolle. An keiner Stelle des offenen Meeres haben die grossartigen Tiefseeuntersuchungen der Neuzeit einen derartigen Absatz konstatieren können. Wenn nun auch die Annahme einer solchen Gesteinsbildung im offenen Meere als den Gesetzen der Physik und Chemie, sowie den direkten Beobachtungen widersprechend, verworfen werden muss, so können doch an der Küste und in abgeschlossenen Buchten Verhältnisse eintreten, die zu Resultaten führen, wie wir sie in dem Stassfurter Lager vor uns sehen.

Der Beweis dafür ist durch die vor mehr als 40 Jahren von Uziglio angestellten Versuche erbracht worden. Er überliess Wasser des mittelländischen Meeres in seinem Laboratorium

---

[1]) von Thümen: Die Kalisalze pg. 354. Precht: Die Salzindustrie von Stassfurt 1891 pg. 7.

[2]) Neumayr: Erdgeschichte I pg. 545 ff.

einer langsamen Verdunstung und bestimmte die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Salze auskristallisierten. Als erster Niederschlag zeigten sich Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia. Nachdem $^4/_5$ der Flüssigkeit verdunstet waren, schlug sich Gyps und der Rest des kohlensauren Kalkes nieder, darauf die Hauptmasse des Chlornatriums, das mit Spuren von Chlormagnesium, Bromnatrium und schwefelsaurer Magnesia vermischt war. Die jetzt noch bleibende Flüssigkeit (Mutterlauge), welche kaum $^1/_{62}$ der ursprünglichen Menge darstellte, zeigte einen sehr bedeutenden Salzreichtum, indem sie noch $^1/_5$ aller vorhandenen Salze enthielt. Sie war frei von Calciumverbindungen, enthielt aber Chlormagnesium, Chlorkalium, Bromnatrium und schwefelsaure Magnesia in starkem Masse.

Nach G. Bischoff[1]) war die durch diesen Versuch klargelegte Reihenfolge der Salzabsonderung insofern abnorm, als der kohlensaure Kalk, der sich unter normalen Verhältnissen erst viel später abgeschieden hätte, schon zur Hauptsache vor dem Gyps ausfiel. Der Grund hierfür ist wohl in der Verwendung des sehr kalkhaltigen Mittelmeerwassers zu suchen.

Auf Grund der soeben angegebenen Beobachtungen ist der Vorgang, welcher sich auf der Grenze zwischen Dyas und Trias in dem jetzigen Magdeburg-Halberstädtischen Becken vollzog, nichts Anderes als der ins Grosse übertragene Laboratoriumsversuch Uziglios, wenn man annimmt, dass diese Gegend sich als eine vom Meere abgeschlossene Bucht gezeigt hätte. Nun hätte die einfache Austrocknung dieses Bassins schwerlich eine so gewaltige Salzabscheidung bewirken können, vielmehr kann diese nur dadurch ermöglicht worden sein, dass von Zeit zu Zeit die Bucht mit dem freien Meer in Verbindung trat, wodurch eine erneute Salzzufuhr bewerkstelligt wurde. Während anderer Zeit, wenn diese Verbindung nicht bestand, konnte die Verdunstung soweit fortschreiten, dass die im Wasser am schwersten löslichen Salze, schwefelsaurer Kalk und Chlornatrium, sich absetzten. Nur der jahrhundertelange

[1]) Neumayr: Erdgeschichte I pg. 546.

Wechsel von Verdunstung und erneuter Zufuhr konnten solche Salzmassen, wie sie die untersten 900 m des Stassfurter Lagers bilden, herbeischaffen.

Das Liegende des Lagers wurde von dem am schwersten löslichen Salz, dem schwefelsauren Kalk, gebildet, der sich aber nicht, wie bei den meisten Laboratoriumsversuchen, als Gyps, sondern als Anhydrit absetzte. Im Laboratorium [1]) hat man die Abscheidung dieses Sulfats nur beobachtet, wenn sie aus concentrierter Kochsalzlösung in einer Temperatur von 125—130° C erfolgte, unter Verhältnissen also, welche zur Zeit der Dyas schwerlich geherrscht haben werden. Unter den verschiedenen Erklärungsweisen, die für diese Eigentümlichkeit aufgestellt worden sind, hat wohl diejenige die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, welche neben bedeutendem Druck der auf dem Calciumsulfat ruhenden Wassermassen, die Wirkung der concentrierten Kochsalzlösung, sowie vor allem die Anwesenheit des äusserst hygroskopischen Chlormagnesiums in Betracht zieht. Jedoch hat man zur Begründung dieser Ansicht direkte Versuche nicht gemacht. Auf die Anhydritschicht legte sich dann das Chlornatrium, ohne dass eine vollständige Abscheidung dieses Körpers eintrat, denn auf eine ca. 8 cm dicke Schicht Kochsalz folgte wieder Anhydrit in Lagen von 7—8 mm Stärke. Diese beiden Mineralien wechseln nun regelmässig in der ganzen Ausdehnung des kalifreien Salzlagers, d. h. in einer Mächtigkeit von ungefähr 900 m, nur mit dem Unterschiede, dass die Schichten des Steinsalzes nach oben hin zu, die Anhydritschichten aber abnehmen. Das Steinsalzlager ist daher in den oberen Regionen reiner als in den unteren. Dieses eigentümliche Auftreten der Anhydritschnüre lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass ein steter Wechsel zwischen Zufluss aus dem Meere und der durch ziemlich hohe Temperatur hervorgerufenen Verdunstung stattgefunden hat. Die letztere wird man ungezwungen in eine unserm Sommer ähnliche Zeit verlegen können, während die Überfluthung des Lagers regelmässig im Winter vor sich ging, indem dann das Meer die Barre, welche die Bucht von dem

[1]) Neumayr: Erdgeschichte I, pag. 548.

offenen Wasser trennte, überschritt. Die neu hinzugeführten Wassermassen wirkten zwar auf die in der Bucht vorhandene Lösung verdünnend, wurden aber durch diese so sehr angereichert, dass der schwefelsaure Kalk herausfiel. Die Ablagerung dieses Körpers hatte demnach im Winter, die des Kochsalzes im Sommer stattgefunden, und die Bezeichnung, welche der Bergmann den Anhydritschnüren durch den Namen „Jahresringe" zu teil werden lässt, ist vollauf berechtigt. Diese Deutung [1]) der Jahresringe ist dann auch Veranlassung zur ungefähren Berechnung der Zeit geworden, während welcher sich der untere Teil des Salzlagers im Magdeburg-Halberstädtischen Becken gebildet hat; sie war eben gleich der Zahl der Jahre, welche durch die Zahl der „Jahresringe" bedingt wurde. Da man diese auf ungefähr 13000 schätzt, so dürfte die gleiche Anzahl von Jahren als zur Bildung des genannten Lagers angenommen werden dürfen. Zu [2]) „ungefähr derselben Zahl gelangt man unter Zugrundelegung von 8 cm durchschnittlicher Stärke der Salzschichten und von 7—8 mm Dicke der dazwischen liegenden Anhydritschnüre das Alter des Lagers berechnet."

Die Verdunstung des Wassers schritt immer weiter fort. Durch die fast vollständige Abscheidung von schwefelsaurem Kalk und Chlornatrium erfuhr das Meer eine beträchtliche Anreicherung seiner leicht löslichen Bestandteile, und es fand jetzt ungefähr derselbe Vorgang statt, den wir jetzt noch in den Siedepfannen der Salinen beobachten können. Der schwefelsaure Kalk schlug sich nicht mehr allein, sondern gemengt mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia nieder und es entstand „Polyhalit", welcher das Steinsalzlager in einer Mächtigkeit von 50—60 m durchzieht und dieser Region den Namen „Polyhalitregion" gegeben hat. Die Polyhalitschnüre. welche anfänglich die Stärke der unteren Anhydritschnüre besitzen. erreichen im oberen Teile dieser Region eine Stärke von 20—30 mm und bilden schliesslich in dieser Dicke die Grenze gegen die nächst höher gelegene Abteilung des Lagers, die „Kieseritregion", in welcher sich an die

[1]) v. Thümen: Die Kalisalze, pag. 357.
[2]) v. Thümen: Die Kalisalze, pag. 357.

Stelle der Polyhalitschnüre solche von Kieserit setzen. Dieser ist schwefelsaure Magnesia, die nur wenig Wasser enthält, was wohl ebenfalls durch die Anwesenheit des Chlormagnesiums hervorgerufen worden ist. Die Kieseritregion besteht aus 65 % Chlornatrium, 17 % Kieserit, 13 % Carnallit ($KCl . MgCl_2 . 6 H_2 0$), 3 % Chlormagnesium und 2 % Anhydrit und Thon. Wie jene Zahlen zeigen, herrscht hier ebenfalls noch das Steinsalz bedeutend vor, doch tritt neben demselben ein neues Mineral, der Carnallit, auf, eine eigentümliche Doppelverbindung von Kaliumchlorid und Chlormagnesium mit 6 Molekülen Wasser. Dieses Salz gewinnt in den höher gelegenen Schichten immer mehr die Oberhand und bedeckt während der obersten 25—40 m das Lager unter dem Namen Carnallitregion, die eigentliche Kalilagerstätte. Diese Region besteht vorzugsweise aus dem Carnallit (bei 55 %) oder dem ihn örtlich vertretenden Kainit, zwei Körpern, die durch ihren Kaliumgehalt die Hauptstütze der Leopoldshall-Stassfurter Mineraldüngerfabrikation geworden sind, enthält daneben 25 % Chlornatrium und 15 % Kieserit. Die für den Carnallit charakteristische Farbe ist die durch Mikrolithen von Eisenglimmer hervorgerufene rote; doch sind auch schwach gelbliche, durch Thon schwarz oder grau gefärbte, sowie weisse Stücke nicht selten.

Zwischen dem Carnallit und Kieserit nesterartig eingebettet findet sich der Sylvin in Drusen, die an den Seitenwandungen oft mit prachtvollen Kristallen besetzt sind. Zu dieser Gruppe gehört ebenfalls der Tachhydrit, ausgezeichnet durch seine tiefgelbe Farbe (wahrscheinlich organischen Ursprungs) und grosse Zerfliesslichkeit und eingeschlossen in Massen und dünnen Schichten vom Carnallit und Kieserit. Ausserdem findet sich in dieser Region in Knollen, die oft Kopfgrösse erreichen, das Doppelsalz aus borsaurer Magnesia und Chlormagnesium, welches man je nach seiner mineralischen Struktur als Boracit oder Stassfurtit bezeichnet.

Diese Mutterlaugensalze, welche wir in den über dem Steinsalz lagernden Schichten wiedererkennen, mussten sich während der letzten Zeit ihrer Auflösung an den tiefsten Stellen der Mulde, welche die Bucht darstellte, angesammelt

haben, und die Erfahrungen, die man an verschiedenen Orten des 25 Quadratmeilen grossen Beckens, über die Verteilung der Kalilagerstätten sammelte, beweisen die Annahme vollkommen, dass sich schon während des Absetzens zahlreiche Vertiefungen in den Ablagerungsschichten gebildet haben. — Über dem Carnallit bez. Kainit gelangte nach sehr kurzer Zeit, da sonst die genannten Salze wegen ihren leichten Löslichkeit den atmosphärischen Niederschlägen zum Opfer gefallen wären, eine Schicht von Thon, Magnesium- und Calciumverbindungen zur Ablagerung und dieser folgte an einigen Stellen das obengenannte jüngere Steinsalzlager. Es wurde schon angeführt, dass es sich durch grosse Reinheit auszeichnet (98% NaCl), die dadurch hervorgebracht ist, dass es keine Anhydrit — sondern Polyhalitschnüre enthält, die sich durch ihre sehr geringe Stärke und ihre Lage zu einander (3mal so weit von einander als die des älteren Lagers) von diesen unterscheiden. Man glaubt annehmen zu dürfen, dass dieses Lager entstanden ist aus den atmosphärischen Niederschlägen, die sich an den höchsten Stellen des alten Lagers, wo keine Kalisalze dasselbe bedeckten, mit Chlornatrium sättigten, welches dann in den Mulden zum Absatz gelangte.

Auf dieses jüngere Steinsalz legte sich später eine Gyps- und Lettenschicht, sodass eine hinreichende Schutzdecke für die darunter liegenden Schätze vorhanden war. Zieht man dann noch die oft mehrere hundert Meter starke Bedeckung des Lagers durch den Buntsandstein und das Alluvium in Betracht, so kann man der Ablagerung dieser Mulde wohl eine Mächtigkeit von ca. 1500 m zuweisen.

Wenn nun auch schon während der Salzablagerung einige Unebenheiten auftraten, so waren sie doch gering im Verhältnis zu den grossen Umwälzungen, welche durch plutonische Einflüsse, sowie durch eindringendes Wasser in den Lagerungsverhältnissen herbeigeführt wurden. Die Resultate dieser Umwälzungen waren zahlreiche Sattel- und Muldenbildungen; die Hebung des Lagers ging stellenweise soweit, dass das Steinsalz zu Tage trat, und der zerstörenden Thätigkeit der Oberwässer Thor und Thür geöffnet war. Im Lager

selbst zeigte sich die Wirkung der plutonischen Kräfte in den schlangenförmigen Windungen und manchmal vollständigen Umbiegungen der Anhydritschnüre. Von grösstem Einfluss war die Bildung des Stassfurt-Egelnschen Regensteinsattels, der das ganze Becken in zwei Theile zerlegte und Verwerfungen hervorrief, dass das Kalilager, welches bei Leopoldshall unter einem Winkel von 12 ° einfällt, weiter nach Nordwesten in Neustassfurt 50—60 ° zeigt, bei Westeregeln sogar teilweise senkrecht steht. Die Auswaschungen, welche infolge dieser Erscheinungen eintraten, entsprechen ihnen vollkommen. Das Steinsalzlager, welches wahrscheinlich zu Tage trat, wurde jetzt erst in einer Tiefe von mehr als 70 m angetroffen, und die Kalisalze, welche der verheerenden Wirkung des Wassers infolge ihrer leichten Löslichkeit in weit stärkerem Masse preisgegeben waren, gingen so weit zurück, dass erst in einer Tiefe von 200 m ein abbauwürdiges Lager vorgefunden wurde. War dem Wasser aber durch diese Ereignisse erst der Zutritt zu den Lagern gestattet, so drang es auch bald in tiefere Regionen, wo es, wenn auch keine vollständige Auswaschung, so doch ganz hervorragende Umbildungen hervorrief. Unter den durch Auswaschung leichter löslicher Bestandteile des Salzgemenges entstandenen Salzen sind vor allem das „Hartsalz“ und der „Sylvinit“ zu nennen, welche an einzelnen Punkten häufig genug vorkommen, um eine bergmännische Gewinnung zu ermöglichen. Durch die Auswaschung des Chlormagnesiums aus dem Carnallit entstand das Hartsalz, ein Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium und Kieserit, von welchem Leopoldshall und Westeregeln ganz besonders schöne Stücke liefern. Durch weitere Einwirkung des Wassers wurde der Kieserit in Bittersalz überführt, leichter löslich gemacht und schliesslich fortgewaschen, es entstand „Sylvinit“ ein weisses, rötliches oder gelbliches Salz, das aus einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium besteht, und wegen seines fast 30 % betragenden Kaliumgehaltes zu einem äusserst wertvollen Stoff der Mineraldüngerfabrikation geworden ist. Kamen weitere Zersetzungen und Umsetzungen vor, so entstanden „Kainit“, „Schönit“, „Tachhydrit“, „Krugit“, „Astrakanit“, „Kaliborit“, „Ascharit“ und viele andere, die nur in geringem

Masse gefunden werden, jedoch durch ihren Gehalt an Borsäure Bedeutung erlangt haben. Neben dem „Sylvinit“ hat der „Kainit“ (in hohem Masse in Leopoldshall gefördert) die grösste Verbreitung und Verwendung erlangt. Ja, wo er auftritt, nimmt er die Stelle des Carnallits ein, den er in qualitativer Hinsicht bedeutend überragt (er enthält in vollkommen reinem Zustande 35% K_2SO_4, gewöhnlich aber 30—40% NaCl und 20% K_2SO_4), aber in Hinsicht auf die Menge weit hinter ihm zurückbleibt. Kainit und Sylvinit können in feingemahlenem Zustande direkt in der Landwirtschaft Verwendung finden.

III.

Die Gewinnung der Stassfurter Salze wird augenblicklich von 9 Bergwerken mit 21 Schächten betrieben. Sie liegen zu beiden Seiten des Stassfurt-Egelnschen Regensteinsattels, dessen Entstehung ja die für die Eröffnung bergmännischer Betriebe günstigsten Verhältnisse herbeiführte. Die Tiefe der Schächte ist eine verschiedene, sie differiert zwischen 300—628 m, doch sind damit für die einzelnen Schächte noch nicht die grössten Tiefen erreicht. Von allen Schächten liefern nur das Salzbergwerk Ludwig II. und das preussisch-fiscalische Bergwerk Steinsalz, in allen anderen wird vorzugsweise Carnallit gefördert.

Die ältesten Schächte der Stassfurter Bergwerke waren mit Holz ausgezimmert, später schritt man zu gemauerten, während jetzt meistens solche aus eisernen Tubbnigs hergestellt werden. Der Grund zur Änderung des Schachtbaues liegt in dem stellenweisen Auftreten gewaltiger Wassermassen, welche man durch einfache Cementmauerungen nicht zu bewältigen vermochte. Jetzt besteht die peinlichste Sorge des Bergmannes darin, die von der Natur über das Lager

ausgebreiteten Wasser undurchlässigen Schichten möglichst unversehrt zu erhalten oder keine Gelegenheit zu geben, dass das Wasser sie umgehe und in das Salzlager dringe.

Ebenso gross ist das zweite Hindernis, welches beim Abbau der Kalisalze überwunden werden muss: die geringe Widerstandsfähigkeit der schon durch feuchte Luft verwitternden Abraumsalze gegenüber dem Druck der auf ihnen ruhenden Gebirgsmassen. Die Methode, nach welcher man bis in die achtziger Jahre hinein die Abraumsalze gewann, war der Pfeilerbau, ein Verfahren, welches man aus den Steinsalzbergwerken übernommen hatte. Zwischen den einzelnen Gängen, welche auf demselben Niveau lagen, wurden Pfeiler von 6 m Dicke und zwischen den einzelnen Sohlen, Schweben von 6—8 m Dicke stehen gelassen, welche dem darüberliegenden Gestein als Stütze dienten. Man hatte bei der Einführung dieser Art des Abbaues nicht bedacht, dass selbst das in der Luft enthaltene Wasser genüge, die Kali- und Magnesiasalze einer durchgreifenden Verwitterung entgegenführen, obgleich man nur 40% des Salzes entfernte und hat die Erfahrung machen müssen, dass in einigen Bergwerken, in denen die Verwitterung der Pfeiler sehr weit vorgeschritten war, Senkungen der Erdoberfläche dies kundgaben. Eine Fortführung dieser Methode hätte also für den gesamten Betrieb sehr ernste Gefahren herbeigeführt.

Jetzt baut man die Kalilager vollständig ab und verwendet als Stützen der Gruben das dem Verwittern sehr wenig ausgesetzte Steinsalz der unteren Lager, oft vermischt mit den Fabrikrückständen, Schlacken etc., die man hinuntergeschafft hat. Wenn nun auch diese Methode des Abbaues grössere pecuniäre Leistungen beansprucht, so bietet sie doch weit grössere Bürgschaft für die Erhaltung der Erdoberfläche in ihrer jetzigen Form, für die Sicherheit der Bergwerke und liefert doch auch die sonst verlorenen 60% des Rohmaterials. Das Steinsalz, welches man zum Ausfüllen gebraucht, wird nach der alten Methode gewonnen.

Die Gewinnung der Salze geschieht durch Sprengung, und zwar wird ein Pulver benutzt, dessen Zusammensetzung mit Rücksicht auf die zu sprengenden Salze verschieden ist.

Während die Gewinnung des Steinsalzes immerhin die Anwendung eines schnell und kräftig wirkenden Pulvers gestattet, benutzt man zur Sprengung des Carnallits etc. ein Gemisch von Kohle mit viel Natronsalpeter.

Kainit und Carnallit werden von den wertlosen Beimengungen, wie Kieserit und Chlornatrium, sofort befreit, in Förderwagen, die durchweg eine Tragfähigkeit von 600—800 kg besitzen, verladen und nach den Hauptförderungsstrecken geschafft. Während in den meisten Schächten die Förderung durch Menschen- und Pferdekraft geschieht, besitzt Leopoldshall eine ausgedehnte Kettenförderung und Neustassfurt auf zwei Sohlen eine elektrische Förderbahn. Vier Förderwagen werden gewöhnlich zusammen gehoben und hat man die Einrichtung so getroffen, dass sie sich sogleich in Eisenbahnwagen entleeren, damit das Material auf dem schnellsten Wege den chemischen Fabriken zu weiterer Verarbeitung zugeführt werde. Dies ist jedoch meistens nur mit dem Carnallit der Fall, von dem nur 5% zur Gewinnung einer sicheren Durchschnittsprobe für die chemische Analyse zurückbehalten werden. Der Preis des Carnallits richtet sich nämlich nach dem Chlorkaliumgehalt.

Der Kainit ist durchweg in einem Zustande, der seine sofortige Verwendung zulässt. Er wird daher auf den Bergwerken durch Vormühlen, sog. Kaffeemühlen und Mahlsteine zermahlen. Dasselbe geschieht mit dem gewonnenen Kochsalz. Nachdem die Salze in den Kaffeemühlen grob zermahlen worden sind, giebt man ihnen durch die Mahlsteine jede beliebige Körnung von 0,5—3 mm Durchmesser. Augenblicklich arbeiten in Stassfurt und Umgegend[1]) ca. 60 Vormühlen und etwa 75 Paar Mahlsteine. Neu-Stassfurt besitzt ausserdem 4 Vapart'sche Schleudermühlen mit Steinbrechern, vorzugsweise zum Zermahlen von Kainit gebraucht; in Leopoldshall, Ludwig II, Solvayhall und auf den neuen Schächten des preussischen Fiscus dienen zum Mahlen des Steinsalzes und des Kainits Dismembratoren und Dissipatoren. Mit sämtlichen Mahlvorrichtungen erreicht man pro Tag ungefähr 60000 Centner Mahlgut. Die Förderung der Salze hat sich seit

[1]) Precht: Die Salzindustrie von Stassfurt und Umgegend 5. Aufl. Stassfurt.

1861, von einigen geringen Schwankungen abgesehen, von Jahr zu Jahr gesteigert. Nach Precht[1]) betrug die jährliche Gewinnung durchschnittlich in Tonnen à 20 Centner:

In dem Zeitraum von	Steinsalz	Carnallit und Kieserit	Kainit	Boracit
1861—1865	44494	29603	—	3
1866—1870	58937	118099	11689	16
1871—1875	64233	433859	18039	17
1876—1880	96856	643363	55773	84
1881—1885	168240	834969	195115	149
1886—1888	213550	815692	290276	156
1889—1890	280746	826759	369279	152

Im Jahre 1894 betrug die Gesammtausbeute an Steinsalz 68,271 Millionen kg, an Kalisalzen 204,050 Millionen kg. Von den letzteren lieferten die fiscalischen Werke 98,582 Millionen, die übrigen 105,746 Millionen kg Kainit.

Die augenblicklich im Betriebe befindlichen Salzbergwerke beschäftigen ca. 4500 Arbeiter, 90 Dampfkessel liefern den Dampf für mehr als 60 Maschinen, von denen 17 die Förderung vollführen, die übrigen zur Ventilation, Wasserhaltung, zum Mahlen etc. gebraucht werden.

[1]) Precht: Die Salzindustrie von Stassfurt und Umgegend, pag. 17.

IV.

Die für die chemische Untersuchung gebrauchten Salze erhielt ich teils aus hiesigen Sammlungen, teils wurden sie mir durch die Liebenswürdigkeit der Direktion der „Vereinigten chemischen Fabriken Stassfurt-Leopoldshall“ vom „Verkaufs-Syndikat für Kalisalze zu Stassfurt“ zur Verfügung gestellt. Ich verfehle nicht, allen Herren, die durch Überlassung des Materials meine Arbeiten förderten, öffentlich meinen Dank auszusprechen.

Auffallend ist bei den chemischen Analysen der Stassfurter Salze, die schon in grosser Zahl von Bischof[1]), Reichardt[2]), Lössner[3]), Frank[4]), Zincken[5]), Hammerbach[6]) u. A. angestellt wurden, die grosse Differenz, welche zwischen den Zahlen besteht. Besonders gross ist dieser Unterschied bei den Bestimmungen des Halhydratwassers.

Der Grund für diese Erscheinung mag wohl darin zu suchen sein, dass die meisten dieser Salze in grösserem oder geringerem Masse Chlormagnesium enthalten, daher äusserst hygroskopisch sind und bei der Wasserbestimmung durch Glühen Chlor abgeben. Dadurch erscheint der Wassergehalt der Salze zu gross.

Um das Chlor möglichst von dem Wasser fern zu halten, das durch Wägen bestimmt wurde, wurde nach Hammerbacher[7]) und Weselsky und Benedikt[8]) folgender Apparat zusammengestellt:

In eine ca. 25 cm lange, vollkommen trockene Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsröhre) wurde ein Asbestpfropf bis hinten in den Schnabel geschoben, hierauf ca. 5 g des lufttrockenen Minerals und auf dieses wieder ein Asbestpfropf gebracht. Der übrige Teil der Röhre wurde mit Kupferdraht ausgefüllt, der im Wasserstoffstrom reduciert worden war, um das event. frei werdende Chlor durch Bildung von Kupferchlorid zu absorbieren. Durch einen dicht schliessenden durchbohrten Korken wurde endlich das Rohr mit einem Chlorcalciumröhrchen, wie es gewöhnlich zur Wasserabsorption gebraucht wird, in Verbindung gebracht.

Der Kupferdraht wurde zuerst zu schwacher Rotglut erhitzt, doch wurde ein allzuhoher Temperaturgrad vermieden, da sonst das gebildete Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduciert werden würde. Darauf wurde die Substanz (und zwar langsam von vorn nach hinten gehend) bis zum Glühen erhitzt. Zuletzt

---

[1]) Bischof, F.: Steinsalzbergwerk bei Stassfurt.
[2]) Leonhard: Jahrbuch für Mineralogie. 1871.
[3]) — Ibid.
[4]) Berichte der chem. Gesellschaft zu Berlin. 1868.
[5]) Leonhard: Jahrbuch für Mineralogie 1871.
[6]) Hammerbacher, Fr.: Chem. Analysen der Stassfurter Abraumsalze. 1874.
[7]) Hammacher: Chemische Analysen der Stassfurter Abraumsalze. 1874.
[8]) Weselsky und Benedikt: Aufgaben zur quantitativen Analyse. 1892.

wurde der Schnabel des Rohres abgebrochen, mit einem Trockenapparat in Verbindung gebracht und getrocknete Luft durch den Apparat gesogen. Vor und nach der Operation war das Gewicht der Chlorcalciumröhre festgestellt worden: der Unterschied war das Gewicht des Wassers, welches das Mineral enthielt.

Neben dem Chlor ist es noch die Beimengung bitumonöser Stoffe der bunten Abraumsalze (Carnallit und Hartsalz ausgenommen), welche Fehler in der Bestimmung des Wassers veranlasst. Diese Stoffe verdichten sich im Chlorcalciumröhrchen mit dem Wasser und färben dasselbe. In einigen Salzen liess sich das Vorhandensein bituminöser Stoffe durch trockene Destillation grösserer Mengen (80—100 g) direkt nachweisen. Jedoch ist der Fehler selten grösser als $^1/_2$ Prozent.

Das Calcium wurde durch Titrierung[1]) bestimmt. Es wurde aus der mit hinreichend Salmiak und Ammoniak versetzten Lösung durch Ammoniumoxalat gefällt. Das Calciumoxalat wurde abfiltriert, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, vom Filter gespült, mit Schwefelsäure angesäuert und die Oxalsäure mit Permanganat titriert.

$$C_2 H_2 O + O = 2 CO_2 + H_2 O$$

Es bedarf demnach 1 Molekül Oxalsäure 1 Atom, also ebensoviel Sauerstoff zur Oxydation wie 2 Atome Eisen. Da 1 Molekül Oxalsäure 1 Molekül Kalk äquivalent ist, besteht die Gleichung:

$$2 Fe : Ca O = 112 : 56.$$

Man erhält also den Titer auf Kalk, wenn man den auf Eisen gestellten halbiert.

Die Ausfällung der Magnesia[2]) geschah durch phosphorsaures Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen, bis die Waschwasser mit Salpetersäure und etwas Silbernitrat versetzt kein Opalisieren mehr zeigten, getrocknet, sorgfältig vom Filter getrennt, in

---

[1]) **Weselsky und Benedikt:** Anleitung zur quantitativen Analyse, pag. 18.

[2]) **Bolley:** Chemisch-technische Untersuchungen, 1889, pag. 254.

einen Platintigel gebracht und dort mit den Verbrennungsrückständen des Filters erhitzt, zuletzt unter heftigem Glühen. Die dadurch gebildete pyrophosphorsaure Magnesia enthält 36,02 % MgO.

Schwefelsäure und Chlor wurden auf dem bekannten Wege durch Chorbarium bez. Silbernitrat ermittelt.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden dieselben, falls sie als schwefelsaure Verbindungen gelöst waren, durch Chlorbarium in Chloride übergeführt und als Trennungsmittel Platinchlorid benutzt, dessen Verbindung mit Kalium (Kaliumplatinchlorid) in starkem, 90prozentigem Alkohol unlöslich ist. Die wässerige, nicht zu sehr verdünnte Lösung der Salze wurde mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid, der entstehende Niederschlag mit 90prozentigem Weingeist übergossen, einige Zeit digeriert und dann der Niederschlag auf ein kleines, bei 120° C getrocknetes Filter gebracht, mit Weingeist von etwas geringerem Gehalt ausgewaschen, im Luftbade bei 120° C getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgte und das Filtergewicht abgezogen. Der Niederschlag von $PtCl_4 + 2\ KCl$ enthält 16,106 % K oder 30,707 % KCl (entsprechend 19,4 % K_2O).

Natrium wurde als Differenz zwischen dem Gewicht der Chloralkalien und dem gefundenen Chlorkalium bestimmt. War kein Natrium neben dem Kalium vorhanden, so wurde dieses direkt als schwefelsaures Salz gewogen.

Die kalihaltigen Mineralien erfuhren ausserdem eine spektralanalytische Behandlung[1]). Boettger fand in dem sog. Badesalz der Nauheimer Salzsole, einem Mineral, das mit dem Carnallit Stassfurts die grösste Ähnlichkeit hat, nach geeigneter Behandlung Cäsium, Rubidium und Thallium. Boettger vermochte diese Stoffe nicht nur spektroskopisch nachzuweisen, sondern teilweise zu isolieren.

Zur Untersuchung wurden ca. 400 g roter Carnallit in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung auf $^2/_3$ eingedampft und zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Nach 24 Stunden war ein weisses Sals auskrystallisiert. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt.

[1]) Nach Journal für praktische Chemie. Bd. 91, 1864, pag. 126 ff. Hammerbacher: Analysen der Stassfurter Abraumsalze, pag. 12.

Boettger giebt an, dass alles Rubidium und Cäsium als Chlorid in der Mutterlauge enthalten sei, während die ausgeschiedene Masse nur Chlorthallium enthalte.

Die Lösung dieses Niederschlages sowohl, wie die Mutterlauge wurden mit einer zu einer vollständigen Ausfällung des Kaliums unzureichenden Menge Platinchlorid[1]) versetzt und nach tüchtigem Umrühren einen Tag in der Kälte stehen gelassen. Der Niederschlag, welcher in beiden Flüssigkeiten entstanden war, war hellgelb, wurde decantiert und jeder in ein besonderes Platinschälchen gespült. In diesen wurden sie mit dem 2—3 fachen Volumen Wasser mehrere Male vorsichtig ausgekocht, die Flüssigkeiten noch heiss decantiert und die Niederschläge der einzelnen Auskochungen mit dem Spektroskop untersucht.

Die Niederschläge aus der Mutterlauge ergaben sofort nach der ersten Auskochung die für das Rubidium charakteristischen Linien α und β bei 135 und 137, die das Cäsium kennzeichnenden Linien α und β zwischen 105 und 110 wurden ebenfalls sichtbar. In den letzten Auskochungen war keine Spur dieser Körper zu bemerken.

Thallium wurde in der auskrystallisierten Salzmasse nur in 3—4 Auskochungen bemerkt, doch war dann die Talliumlinie sehr deutlich wahrzunehmen.

Nach Boettger's Angabe das Thallium zu isolieren wurde nicht versucht.

Die spektroskopische Untersuchung des Sylvins und des Kainits ergaben im ersteren die Anwesenheit von Cäsium im Kainit erschien in 2 Auskochungen ein sehr geringes Cäsium- und Rubidiumspectrum. Thallium wurde in keinem dieser Salze gefunden.

1. Steinsalz aus der Anhydritregion.

Das analysierte Stück wurde von mir zwischen 2 Anhydritschnüren herausgeschlagen. Es war durchsichtig, farblos, seine wässerige Lösung, die etwas opalisierte, wurde auf Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure klar. Es enthielt in 100 Teilen:

[1]) Hammerbacher: Analysen der Stassfurter Abraumsalze, pag. 12.

Natrium . . .	58,258
Chlor	35,220
Kalk	1,713
Magnesia . . .	0,497
Schwefelsäure	4,413
Wasser	0,124
	100,225

2. Polyhalit.

Die untersuchten Stücke hatten durchweg eine Dicke von 1 cm. Ich schlug sie aus dem Steinsalz heraus, das sie in Schnüren durchsetzten. Beim Auflösen in Wasser schied sich schwefelsaurer Kalk ab; in Salzsäure blieb ein gräulicher, flockiger Körper zurück, der sich als zum grössten Teile aus Schwefel bestehend erwies. Das spec. Gewicht betrug 2,724.

Die von ihm angenommene Formel

$$2\,Ca\,SO_4\,Mg\,SO_4\,K_2\,SO_4 + 2\,H_2O$$

verlangt:

Kalk	18,592
Magnesia . . .	6,640
Kali	15,670
Schwefelsäure .	53,117
Wasser	5,976
	99,995

Die von mir gefundenen Zahlen sind für 100 Teile:

Kalk	18,356	18,024
Magnesia . . .	6,599	6,674
Kali	14,875	14,998
Schwefelsäure .	52,259	52,123
Chlor	0,376	0,361
Wasser	7,252	6,001
Unlösliches . .	0,024	0,025
	99,741	98,206

3. Steinsalz aus der Polyhalitregion.

Das Steinsalz wurde aus den zwei Polyhalitschnüren, zwischen denen es sass, herausgeschlagen. Es war durchsichtig, farblos, zeigte aber an mehreren Stellen kleine blaue Würfel, deren Färbung aber beim Pulverisieren verschwand. Es enthielt in 100 Teilen:

Natrium	58,263
Chlor	35,212
Kalk	1,404
Magnesia . . .	0,643
Schwefelsäure .	4,233
Wasser	0,156
	99,911

4. Kieserit.

Die untersuchten Stücke waren mit Ausnahme eines einzigen, das gräulich gefärbt war, rein weiss. Ich fand in ihnen:

Magnesia . . .	27,669	27,928	22,773	25,782
Schwefelsäure	52,815	53,124	45,108	50,829
Chlor	2,432	2,493	1,625	0,245
Kali	0,802	0,012	—	—
Wasser	16,212	16,313	31,038	23,073
Unlösliches .	—	0,152	—	0,121
	99,930	100 022	100,544	100,050

Ausserdem wurde in 2 Stücken Borsäure gefunden.

Die auffällige Differenz im Wassergehalt der verschiedenen Stücke scheint die Behauptung Hammerbachers[1]) zu rechtfertigen, dass der Kieserit überhaupt kein konstantes Halhydratwasser enthalte. Vielleicht mögen die Druckverhältnisse zur Zeit der Ablagerung bei der Aufnahme des Wassers hervorragend beteiligt gewesen sein. Die Formel für dieses Salz würde demnach, wenn Chlor und Kali als zufällige Beimengungen angesehen werden, als $Mg\,SO_4 + 1\,(2, 3)\,H_2O$ anzugeben sein.

[1]) Hammerbacher: Chem. Analysen der Stassfurter Abraumsalze. 1874.

5. Carnallit.

Von diesem Salz waren 3 Varietäten (rot, dunkelgrau und weiss) vorhanden. Beim Lösen der roten Varietät schieden sich zahlreiche Eisenglimmerteilchen aus; auch das eigentümliche schnappende Geräusch, durch freiwerdende Kohlenwasserstoffe hervorgerufen, wurde bemerkt. Ich fand im

	roten	weissen	grauen Carnallit:
Magnesium	9,102	8,958	8,019
Kalium	13,396	12,426	11,967
Chlor	36,852	36,124	35,825
Eisenglimmer . .	0,125	—	—
Wasser	39,252	39,091	38,927
Calcium	—	1,225	1,527
Natrium	—	—	1,406
Schwefelsäure . .	—	2,369	3,314
Unlösliches (Thon)	—	—	0,924
	98,727	100,193	101,809

Im grauen Carnallit waren ausserdem Spuren von Brom enthalten. Die erhaltenen Zahlen entsprechen ungefähr denjenigen, welche die Formel $KCl + Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O$ verlangt:

Magnesium . .	8,643
Kalium	14,152
Chlor	38,361
Wasser	38,898
	100,044

6. Sylvin.

Untersucht wurden 2 ca. $1^1/_2$ Zoll grosse, bläulich gefärbte Krystalle. In ihnen waren Spuren von Chlormagnesium und schwefelsaurer Magnesia enthalten. Sonst waren ausschliesslich Kalium und Chlor vorhanden.

7. Kainit.

Die untersuchten Stücke waren von weisser und gelblicher Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Die Analyse ergab in 100 Teilen:

	im weissen	im gelben Kainit:
Magnesium . .	18,652	18,425
Kalium	14,002	13,876
Chlor	12,351	13,003
Schwefelsäure.	35,381	32,776
Wasser	20,872	20,968
	101,258	99,048

In den gelben Stücken konnte auch etwas Brom nachgewiesen werden. Als Formel giebt man gewöhnlich $K_2 SO_4 . Mg SO_4 . Mg Cl_2 . 6 H_2 O$.

8. Boracit.

Boracit kommt an den Orten, wo wir ihn im nördlichen Deutschland finden (im Gyps und Anhydrit von Segeberg und Lüneburg), krystallisiert vor, die vorliegenden Stücke waren Teile von dichten, scheinbar unkrystallinischen Massen: Stassfurtit. Als solcher findet er sich in zuweilen kopfgrossen weissen, rötlichen auch violetten Knollen im Carnallit. In einem ziemlich grossen Stücke waren kleine Tachhydritknollen eingeschlossen. B. Schultze[1]) sagt über die Bildung des Boracits: Wegen des geringen Gehaltes des Meerwassers an Borsäure sei borsaure Magnesia erst nach der Abscheidung der andern Abraumsalze auskrystallisiert. Die Krystalle wuchsen so lange fort, bis sie durch die Auflagerung anderer Salze daran gehindert wurden. Lagerte sich auf eine Boracitdruse Carnallit, und wuchs der Boracit schneller als der Carnallit, so konnte ein Kern von Carnallit entstehen. Auf gleiche Weise kann man sich die Tachhydritkerne im Boracit entstanden denken, nur müsste man wegen der leichten Löslichkeit dieses Salzes eine

[1]) Leonhard: Jahrbuch für Mineralogie 1871. pag. 844.

spätere Zeit der Bildung annehmen. Ausser Magnesium, Borsäure und Chlor waren kleine Mengen von Brom im Boracit enthalten.

Die übrigen Salze, wie:

Schönit $K_2\,SO_4\,Mg\,SO_4\,.\,6\,H_2\,O$,
Reichhardtit $Mg\,SO_4\,.\,7\,H_2\,O$,
Astrakanit $Na_2\,SO_4\,Mg\,SO_4\,.\,4\,H_2\,O$,
Krugit $K_2\,SO_4\,Mg\,SO_4\,4\,Ca\,SO_4\,.\,2\,H_2\,O$,
und Tachhydrit $Ca\,Cl_2\,2\,Mg\,Cl_2\,.\,12\,H_2\,O$

wurden nur qualitativ untersucht.

V.

Die in dem vorigen Abschnitte angegebenen Zahlen beweisen schon die starke Unregelmässigkeit in der Zusammensetzung der Kalisalze und diese, sowie die auftretenden Verunreinigungen durch andere Salze, durch Thon etc. liessen es nicht zu, dass den Kalisalzen, ohne dass eine Verarbeitung in den chemischen Fabriken voraufgegangen war, schon eine allgemeine Nutzbarmachung in der Landwirthschaft und Industrie zuerkannt werden konnte. Schon kurze Zeit nach dem Beginne der bergmännischen Bearbeitung des Stassfurter Salzlagers (1860 und 1861) versuchten verschiedene chemische Fabriken[1]) mit gutem Erfolge aus dem Carnallit Chlorkalium herzustellen. Aber die Fabrikation war in den Fabriken, welche vom Gewinnungsorte weiter entfernt waren, nicht von langer Dauer, da diese, der hohen Frachtsätze wegen, der Concurrenz nicht zu folgen vermochten.

Die erste Stassfurter Chlorkaliumfabrik wurde von A. Frank 1861 gegründet, welcher sich schon kurze Zeit darauf eine zweite von Vorster & Grüneberg anschloss. Der bedeutende Vorteil, mit welchem diese beiden Unternehmungen arbeiteten, führte zu einer solchen Steigerung der

[1]) Im Wesentlichen nach Precht: Salzindustrie von Stassfurt pag. 17 ff.

chemischen Fabriken, dass nach kaum 3 Jahren (1864) schon deren 12 in und bei Stassfurt bestanden. Eine Ueberproduktion an Chlorkalium war die Folge. Nach der Überwindung dieser ersten Krisis nahm die Verarbeitung der Salze eine Entwicklung, welche der schon angegebenen Förderung entsprach, bald wurden neue Fabriken gegründet in Stassfurt, Leopoldshall, Aschersleben, Westeregeln, Langelsheim, Roschwitz, Wolfenbüttel, Schönebeck und Hecklingen, von welchen mehrere in andere Hände übergingen, andere im Laufe der Zeit unter Bildung von Actien-Gesellschaften (wie „die vereinigten Chemischen Fabriken Act.-Ges. in Leopoldshall, 1872 gegründet) vereinigt wurden. Im Ganzen sind es jetzt wohl 21 chemische Fabriken, welche in jener Gegend die Abraumsalze verarbeiten.

Die Fabrikation des Chlorkaliums beruht darauf, dass dieses Salz aus einer heissen gesättigten Lösung von Carnallit auskristallisiert, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt. Das Verfahren erscheint sehr einfach, doch hat man, der Verunreinigungen, sowie des Bestrebens wegen, die Kaliumverbindungen möglichst vollständig auszufällen, zahlreiche Verbesserungen einführen müssen. Das im Folgenden geschilderte Verfahren ist wohl das augenblicklich am allgemeinsten zur Verwendung kommende:

Das in Stücken von verschiedener Grösse von den Bergwerken gelieferte Rohsalz wird mittelst Steinbrecher oder Mühlen zerkleinert. Durch Becherwerke gelangt es in hochstehende Kessel von ca. 12 cbm Inhalt. In diesen befindet sich eine siedendheisse, vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung. Während des Einführens der Rohsalze lässt man gespannten Wasserdampf in die Gefässe strömen, dadurch wird Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst, während Chlornatrium und Kieserit ungelöst bleiben. Die Lösung, welche jetzt ein spec. Gewicht von $1{,}_{32}$ besitzt, wird in besondere Gefässe geleitet, dort von den suspendierten Bestandteilen (Kieserit und Thonschlamm) geklärt und schliesslich in die eisernen Kristallisierkästen geführt, in welchen sich innerhalb 3—4 Tage die Abkühlung und damit die Ausscheidung des Chlorkaliums vollzieht. Dieses enthält aber gewöhnlich, wenn die Krystallisation aus sehr concentrirter Lösung erfolgte,

einige Prozente Chlornatrium, was man fast vollständig vermeidet, wenn man die abgeklärte Lösung verdünnt.

Jedoch ist durch die erste Auskrystallisation nicht alles Kalium als Chlorid ausgeschieden worden. Um dieses noch zu gewinnen, wird die Mutterlauge bis auf eine solche Concentration eingedampft, dass das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit auskrystallisiert. Der Verlust beträgt dann nur $0{,}5 - 0{,}75$ %, die dann noch in der Lösung bleiben. Der künstliche Carnallit wird in heissem Wasser gelöst und aus der Lösung durch eine zweite Krystallisation das Chlorkalium gewonnen. Die gesamte Menge dieses Salzes wird dann durch Waschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vom Chlormagnesium und zum Teil vom Chlornatrium gereinigt, in Calcinieröfen, Darren oder andern Trockenapparaten getrocknet und so versandfähig gemacht. Die verschiedenen Laugen, welche man im Laufe der Bearbeitung erhielt, dienen zur Lösung des Rohsalzes. Im Ganzen beträgt der Verlust an Chlorkalium etwa 10 — 25 %; dieser findet sich im Löserückstand, in der Endlauge und besonders in dem Absatzschlamm, der sich beim Klären der Rohsalzlösung bildet. Oft ist der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium so gross, dass man denselben in einigen Fabriken calciniert und mit 12 — 24 % Chlorkalium in den Handel bringt. Nimmt man als Durchschnitt des Verlustes 20 %, so sind zur Darstellung von einem Centner 80%igem Chlorkalium 6,25 Ctr. 16proz. Rohsalzes nötig. Zur Verarbeitung von 100 Centnern Rohsalz sind Krystallisiergefässe von ca. 500 cbm Inhalt erforderlich, der thatsächlich vorhandene Raum beträgt ca. 60 000 cbm, mithin kann die täglich zu verarbeitende Menge Rohsalz 120 000 Centner betragen.

Erst auf Grund einer gewaltigen Leistungsfähigkeit der Fabriken konnten dem Chlorkalium jene Absatzgebiete erschlossen werden, in denen es jetzt Verwendung findet; zum Teil allerdings wurde die Herstellung jenes Salzes Veranlassung zur Begründung einzelner Industriezweige. Die weitaus grösste Menge des Chlorkaliums dient zur Überführung des Natronsalpeters in Kalisalpeter ($^1/_3$ der 135 000 Tonnen betragenden Jahresproduktion auf 80 % KCl haltig berechnet), fast

30 000 Tonnen dienen zur Pottaschefabrikation nach dem Leblanc'schen Prozess, der besonders in Deutschland Eingang gefunden hat. Daneben finden bei der Darstellung des chlorsauren Kalis und Alauns 12000, bei der des chromsauren Kalis 10000 Tonnen Anwendung, und die Landwirtschaft beansprucht von der genannten Jahresproduktion noch 38000 Tonnen.

Von dieser gewaltigen Jahresproduktion bleiben jedoch nur 34% in Deutschland, während 66% ins Ausland gehen. Der Absatz verteilt sich ungefähr folgender Massen auf das Ausland:

Nord-Amerika	22%
England u. Schottland	18%
Frankreich	10%
Belgien u. Holland . .	7%
Oesterreich u. Italien .	6%
die übrigen Länder . .	3%

Daneben wird aber von dem in Deutschland bleibenden Chlorkalium der grösste Teil, nachdem seine Umarbeitung zu Salpeter und Pottasche stattgefunden hat, ins Ausland geführt.

Unter den Nebenprodukten der Chlorkaliumfabrikation sind besonders Kieserit und Glaubersalz zu nennen. Die Darstellung des ersteren geschieht durch Lösen des im Löserückstand enthaltenen Chlornatriums, wobei der schwerlösliche Kieserit zerfällt und sich als feiner Schlamm absetzt, durch Aufnahme von Wasser nach einigen Stunden erhärtet und in 15—25 kg schweren Blöcken in den Handel kommt. Der grösste Teil der jährlich etwa 32000 Tonnen betragenden Produktion wird nach England ausgeführt, um dort bei der Bittersalzfabrikation Verwendung zu finden; der Rest erfährt an Ort und Stelle seine Umarbeitung auf Bittersalz. Dieses dient vorwiegend zur Appretur leichter Baumwollstoffe.

Die Glaubersalzfabrikation wird nur im Winter betrieben. Sie beruht auf der Umsetzung, welche zwischen dem Chlornatrium und Magnesiumsulfat vor sich geht, sowie die concentrierte wässrige Lösung unter 0° sinkt. Man stellt daher aus dem Gesamtrückstand eine concentrierte Lauge her, welche,

nachdem sie geklärt worden ist, in flachen, aus Holz hergestellten Kühlschiffen ausgesetzt wird. Bei mässiger Kälte genügt eine Nacht, um die Krystallisation zu vollenden. Die Oberfläche sämtlicher Kühlschiffe beträgt 10000 qm, sie genügen zur Verarbeitung des Löserückstandes von 150000 Tonnen Carnallit in einem Winter mit mittlerer Kälte. Der Hauptvorzug des auf diese Weise gewonnenen Glaubersalzes besteht darin, dass es vollkommen frei von Eisen ist, also zur Herstellung von weissem Glase Anwendung finden kann.

Ausser dem Kieserit und Glaubersalz wird jetzt der Darstellung von Kalium-Magnesiumsulfat besondere Sorgfalt gewidmet, einem Salz, das als Düngemittel hervorragende Bedeutung erlangt hat, aber auch bei der Herstellung von Kaliumsulfat, Alaun und Pottasche oft Verwendung findet. Als man den Kainit zuerst aufgefunden hatte, hoffte man, den Gehalt an K_2SO_4 fabrikatorisch gewinnen zu können. Das Ergebnis der damaligen Untersuchungen war insofern ein ungünstiges, als der damals noch recht hohe Preis für Kainit zu sehr ins Gewicht fiel; erst die Auffindung grosser Kainitlager in Neu-Stassfurt, Achenbach, Aschersleben und Westeregeln gab Veranlassung zur Wiederaufnahme dieser Verarbeitung des Minerals.

Seit 1878 wurden mehrere Verfahren zur Kalium-Magnesiumsulfatfabrikation aufgestellt, welche meistens darauf beruhen, dass der Kainit unter dem Siedepunkt der betreffenden Salzlösung gelöst und die Lauge der Krystallisation überlassen wird. Besondere Verfahren besitzen die „Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall“ in dem von Borsche und Brünjes, und das Salzwerk Neu-Stassfurt in dem von H. Precht. In einigen Fabriken wird neben dem Kainit auch der Schönit verarbeitet.

Das in riesigen Mengen auftretende Chlormagnesium wird nur zum allerkleinsten Teile durch Eindampfen gewonnen und in den Handel gebracht. In weit höherem Masse wird aus den Laugen vor dem Abfluss in die Bode das Brom, das zu 0,2 % in ihnen enthalten ist, gewonnen. Die Gewinnung geschieht entweder durch Einleiten von Chlor (in den Vereinigten chemischen Fabriken) oder durch Behandeln mit

Schwefelsäure und Braunstein. Etwa $^2/_3$ der Endlaugen werden benutzt und aus diesen etwa jährlich 400 000 kg Brom hergestellt.

Salzsäure wird seit 1889 in 2 Fabriken dargestellt.

Der Vertrieb der Haupterzeugnisse der Fabriken geschieht durch das Verkaufs-Syndicat der Kaliwerke in Leopoldshall, ebenso wie seit mehr als 12 Jahren über die Verteilung der Förderung des Carnallits ein Syndicat unter sämtlichen Bergwerken besteht. Als Beförderungsmittel für die verschiedenen Produkte dieser Industrie wird der Wasserweg im ausgiebigsten Masse benutzt. Hauptausfuhrhafen ist Hamburg. Nach den Berichten des handelsstatistischen Bureaus über den Handel Hamburgs im Jahre 1894 betrug

	die Einfuhr[1])		die Ausfuhr	
	100 kg	ℳ	100 kg	ℳ
Abraumsalze . .	2,542,197	17,645,700	2,548,214	18,462,010
Kalisalpeter . . .	337	13,050	[2])	[2])
Pottasche	73,048	2,410,590	74,974	2,451,370
Chlorsaures Kali	1,787	228,740	3,960	506,470
Chromsaures Kali	1,922	163,370	386	32,810
Schwefelsaures Kali	796	72,000	[2])	[2])
Alaun	9,627	125,150	19,247	246,420
Bromkalium . . .	525	188,500	[2])	[2])
Borsäure	3,223	248,170	6,234	482,250
Borax	579	28,950	11,410	567,720
Salzsäure	2,470	14,820	[2])	[2])

So sind in sehr kurzer Zeit die zuerst missachteten Kalisalze zu einer Bedeutung gelangt, welche derjenigen des Chlornatriums gleichgestellt werden kann, sie haben Tausenden fleissiger Hände Gelegenheit zum Schaffen gegeben, indem sie eine grossartige bergmännische und industrielle Thätigkeit ins

[1]) Von der Oberelbe.

[2]) Konnten nicht ermittelt werden.

Leben riefen, die dem Inlande enorme Summen zuführt. „Der Bergmann aber empfindet ein stolzes Selbstgefühl, dass es seiner Arbeit und Kraft gelingt, die Schätze, welche in urvordenklichen Zeiten vom Meere geboren wurden und Jahrtausende im Schosse der Erde schlummerten, zu heben und der Landwirthschaft und Industrie zu überliefern, damit diese mit erhöhten Kräften an dem uns Menschen gesteckten Ziele arbeiten können, dem der Kultur und des Fortschritts“.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen des Vereins für Naturwissenschaftliche Unterhaltung zu Hamburg

Jahr/Year: 1894

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Rost Herm.

Artikel/Article: Die Abraumsalze 59-91