

ziemlich befriedigend. Notwendig ist die Fällung des Bleichromates in einer so nah neutralen Lösung wie nur möglich. In einer zu saueren Lösung findet keine Fällung von Blei statt. Auch ist zur Erkennung des Endpunktes einige Übung notwendig und sollte die Lösung mäßig verdünnt sein, da der Wechsel von Blau zu Grün in einer konzentrierten Lösung nicht leicht wahrzunehmen ist.

Zur Bestimmung des Titers der Hyposulfitlösung wiegt man fünf oder mehr Stücke reines Bleiblech von zusammen ungefähr 20 mg Gewicht ein, löst in 3 cm<sup>3</sup> 50%iger Salpetersäure, kocht zur Entfernung der roten Dämpfe auf, gibt 10 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, dann einen Tropfen Phenolphthalein und läßt Normal-Ätznatron bis eben zur Alkalinität einlaufen. Man setzt Essigsäure hinzu, Tropfen für Tropfen, bis die Rosafärbung ebenso wie ein etwa gebildeter Niederschlag verschwindet. Sodann gibt man 5 cm<sup>3</sup> Normal K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zu, kocht fünf Minuten, filtriert durch 9 cm-Filter und setzt die Behandlung wie bereits beschrieben fort.

#### Bestimmung von Cadmium.

Wird nach den hier gegebenen Vorschriften gearbeitet, so findet sich die Hauptmenge des Cadmiums im allgemeinen zusammen mit dem Blei in der in 25%iger Salzsäure unlöslichen Menge, die aber in 50%iger Salpetersäure aufgelöst wurde, sicherer ist es jedoch beide Filtrate zu prüfen.

Nach der Trennung des Bleis, wie beschrieben, ist das Cadmium als Sulfat vorhanden und kann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt werden; dabei sollte die Lösung verdünnt und nicht zu stark sauer sein, und das Filtrat sollte durch weitere Verdünnung und weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff geprüft werden, damit vollständige Fällung gesichert ist. Ein Volumen von ungefähr 250 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit mit einem Säuregehalt von etwa 10 cm<sup>3</sup> HCl gab günstige Resultate.

Ist die Menge von Cadmiumsulfid klein, so ist es besser, den Niederschlag ein- oder zweimal mit verdünnter und mit HCl schwach angesäuertem Schwefelwasserstofflösung auszuwaschen, mit wenigen Tropfen heißer 50%iger HCl zu lösen, die Lösung in einem Porzellantiegel aufzufangen, mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abzurauchen, zur Trockene zu verdampfen und nach dem Glühen das Cadmium als Sulfat zu wägen. Bei größeren Mengen löst man den Niederschlag nach dem Waschen mit H<sub>2</sub>S-Wasser in einer sehr geringen Quantität 50%iger kochender HCl auf, verdünnt beträchtlich, bis auf zirka 200 cm<sup>3</sup>, erhitzt auf 80° C und titriert mit Normal-Ferrocyankaliumlösung und Urannitrat als Indikator genau wie beim Zink beschrieben worden ist. 1 cm<sup>3</sup> Normal-Ferrocyankalium = 0.005 g Zn = 0.0086 g Cd. 1 cm<sup>3</sup> Ferrocyankalium auf 5 g Zinkstaub = Einwaage = 0.172% Cd.

Bei dieser Titration sollte so wenig als nur möglich freie HCl anwesend sein, da das Cadmiumferrocyanid etwas in Säure löslich ist.

Tabelle X.

Vollständige Analyse von Zinkstaubproben.

	A %	B %	C %
Metallisches Zink, Zn . . . . .	84.33	83.29	84.71
Zinkoxyd, ZnO . . . . .	10.70	13.98	14.13
Blei, Pb . . . . .	0.59	2.44	1.76
Cadmium, Cd . . . . .	0.52	0.17	1.03
Eisen, Fe . . . . .	0.22	0.05	0.06
Kohlenstoff, C . . . . .	2.04	0.04	0.03
Kieselsäure SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.33	0.13	0.08
	98.73	99.50	101.80

In der vorstehenden Tabelle wurden die Titrationen von Zink und Zinkoxyd mittels Ferrocyankaliums als korrekt angenommen. In der Probe C wurde das Zinkoxyd nur durch die indirekte Methode bestimmt.

Dr. Sbr.

## Vom deutschen Kalibergbau.

Mitgeteilt von Bruno Simmersbach, Wiesbaden.

Über die Entstehung des preußischen Kalibergbaues und auf welchem Wege man zur Entdeckung der deutschen Kalilager und ihrer Verwertung für die landwirtschaftliche Produktion gelangt ist, hat der Rektor der Berliner Handelshochschule, Prof. A. Binz, Herbst vorigen Jahres, in einer Festrede sehr anschaulich geschildert: „Es mangelte in den Vierzigerjahren in Preußen an Salz, weil die Salinen zu unergiebig waren.“ Man bohrte in Staßfurt auf Kochsalz und fand auch solches, aber erst in großer Tiefe und darüber gelagert Kalisalze, mit denen man nichts anzufangen wußte, und die man darum als „Abraumsalze“ auf die Felder warf.\*) Das geschah seit 1851.

Diese Mißachtung eines der kostbarsten Düngestoffe hielt zehn Jahre lang an und sie war nur eben dadurch möglich, weil Liebig's Lehre im einzelnen noch nicht so weit ausgereift war, um die ihr entstandenen leidenschaftlichen Gegner zum Schweigen zu bringen. Um so größer ist das Verdienst eines Mannes, welcher die Situation richtig erfaßte.

Der junge Chemiker Dr. Adolf Frank arbeitete in einer Staßfurter Zuckerfabrik. Er kannte als Zuckerchemiker den Kaligehalt der Rübe, glaubte als überzeugter Schüler Liebig's an dessen Lehre und machte Düngerversuche mit Staßfurter Kochsalz. Der Erfolg blieb aus. Dr. Frank befreite dann das Salz von dem der Pflanze nicht gerade zuträglichem Magnesiumchlorid und wandte nunmehr also reines Kaliumsalz an. Zur Durchführung der Reinigung im großen gehörte

\*) Die Festschrift erschien im Verlag von Georg Reimer, Berlin 1913; „Chemische Industrie und Volksernährung“. Preis 70 Pfennige.

eine Fabrik. Frank erbat dafür unter eingehender Begründung eine Unterstützung seitens der preußischen Bergverwaltung. Das war im Jahre 1860. Die Antwort lautete, die Behörde interessiere sich zwar lebhaft für die Angelegenheit, sei aber nicht in der Lage, Mittel dafür zur Verfügung zu stellen, „gab aber Dr. Frank anheim“, sich mit Privatkapitalisten in Verbindung zu setzen.

Dr. Frank wandte sich nun an seine Direktion in der Zuckerfabrik, dort aber verweigerte man ihm die Beihilfe mit der weitherzigen Begründung, daß, wenn die Abraumsalze solch hohen Wert hätten, die großen chemischen Fabriken sich sicher damit beschäftigen würden. Jetzt gab Frank, obgleich ohne Mittel, seine Stellung auf und suchte in Berlin für seine Idee zu wirken. Indessen mißtraute man auch hier infolge einer erst kürzlich überstandenen großen Finanzkrisis allen industriellen und besonders bergbaulichen Unternehmungen und erst im Jahre 1861 fand Dr. Frank bei der Hamburger Firma Philip und Speyer Leute mit offenem Kopf und insofern auch mit offenem Beutel, als man ihm „unter ziemlich schweren Bedingungen“ das Kapital für eine kleine Kalisalzfabrik zur Verfügung stellte. Der Erfolg war ein derartiger, daß das bisherige Mißtrauen sich in einen mehr als erwünschten Kredit in Form einer ganzen Reihe von Konkurrenzwerken verwandelte. Im Jahre darauf, 1862, gab es bereits 4, 1864 18, 1872 schon 33 Kalisalzfabriken.

Unter dem Einflusse der Kalisalze stiegen die Erträge der Äcker derart, daß z. B. pro Hektar 2500 kg Roggen geerntet wurden, wo man früher nur 800 kg erzielte. Die Erfolge waren so offensichtlich, daß man endlich auch den gewaltigen Vorrat an Stickstoffdünger, den Chilisalpeter zu würdigen begann, der, obwohl längst bekannt, dennoch seit Jahrzehnten ungenützt dalag.

\* \* \*

Sehen wir uns nunmehr kurz an, bis zu welcher bedeutenden Höhe sich aus den oben geschilderten kleinen Anfängen der heutige Kalibergbau entwickelt hat, wobei die vielfachen syndikatlichen Schwierigkeiten hier vollständig außer acht bleiben sollen.

Die Steigerung des Kaliabsatzes hat nach dem neuesten Jahresberichte des Kalisyndikats im Jahre 1913 wiederum Fortschritte zu verzeichnen und der Mehrversand hat die Höhe von 1 Million Doppelzentner (à 100 Kilo) überschritten. Eine große Steigerung war bisher nur im Jahre 1910 vorgekommen, doch hatte diese damals ihren Grund in den großen Verkäufen von Außenseitern des Syndikats nach Nordamerika. 1913 fanden solche Lieferungen von Außenseitern nicht mehr statt. Umgerechnet in Reinkali (K<sub>2</sub>O) betragen der Absatz und die Absatzzunahme:

1909	1910	1911	1912	1913
		Doppelzentner		
6,753.309	8,578.826	9,399.269	10,092.187	11,103.694
+ 837.089	+ 1,825.517	+ 820.443	+ 692.918	+ 1,011.507

Der weitaus größte Teil des Mehrabsatzes entfällt natürlich wieder auf den deutschen Inlandsverbrauch, der, ebenso wie in früheren Jahren, mehr als die Hälfte der gesamten Kaligewinnung verbraucht. Nach der amtlichen Statistik über den Kaliexport des deutschen Reiches gestaltete sich die Ausfuhr von Kalisalzen der verschiedenen Arten in folgender Weise für die beiden letzten Jahre, wobei man allerdings berücksichtigen wolle, daß für 1913 und wohl für 1912 anscheinend erhebliche Exportmengen verrechnet werden, die bereits am Jahresende des Vorjahres ausgeführt worden sind.

#### Der Kaliexport 1912 und 1913.

Salzart	1913		1912	
	Tonnen	Million Mark	Tonnen	Million Mark
Karnallit . . . . .	520	0·01	6.853	0·20
12 bis 15% Salze . . . . .	1,124.816	28·14	853.117	21·40
15 „ 30% „ . . . . .	49.687	1·70	35.530	1·20
38% Düngesalze . . . . .	460.865	33·—	373.685	23·15
Abraumsalze . . . . .	40.269	0·81	31.273	0·57
Rohsalze total . . . . .	1,676.157	63·66	1,300.458	46·52
Schwefelsaures Kali . . . . .	133.358	23·95	85.479	15·38
Chlorkalium . . . . .	393.320	58·27	286.614	42·89
Kalimagnesia . . . . .	59.207	5·63	48.600	4·56
Konzentrierte Salze zusammen . . . . .	585.885	87·85	420.693	62·83

Unter den ausländischen Absatzgebieten trat im Jahre 1913 Nordamerika mit einem ansehnlichen Mehrverbrauch auf, so daß sein Gesamtkonsum nahezu wieder die Rekordziffern der Kampfperiode von 1910 und 1911 erreichte. Eine weitere recht bemerkliche Zunahme im Verbräuche von Kalisalzen zeigen ferner für 1913 noch Österreich-Ungarn, Frankreich, Belgien und Holland, ebenso Afrika. Nach Italien hin hat dagegen der Absatz im letzten Jahre stark nachgelassen. Die bedeutendsten Abnehmer für das deutsche Kalisalz waren in den letzten Jahren folgende Länder (siehe Tabelle S. 493).

Die deutsche Kaliindustrie erfreut sich heute schon längst ihres 50. Geburtstagsfestes. Während sie indessen innerhalb dieses Zeitraumes auf Nord- und Mitteldeutschland beschränkt blieb, hat man neuerdings — es sind immerhin schon zehn Jahre her — auch in Süddeutschland abbauwürdiges Kalisalz aufgefunden, und zwar im Elsaß sowie in Baden. Bei einer Bohrung auf Petroleum in der Nähe von Wittelsheim wurde überraschenderweise Kali erbohrt. Daraufhin suchte man nun die ganze Gegend in Oberelsaß ab und brachte einige 120 Bohrungen nieder, wodurch man die Ausbreitung des Kalilagers eingehend feststellte. Es handelt sich hier im Oberelsaß um zwei Salzlager, von denen das eine 20 m unter dem anderen liegt. Das untere Lager; dessen Mächtigkeit zwischen 3 und 6 m liegt, erstreckt sich über eine Fläche von etwa 170 km<sup>2</sup>.

	1910	1911	1912	1913	
Doppelzentner					
Deutschland . . . . .	4,187.436	4,798.385	5,285.650	6,042.828	+ 757.178
Österreich-Ungarn . . . . .	160.458	202.574	259.272	283.012	+ 23.740
Schweiz . . . . .	28.608	27.621	36.464	34.779	— 1.685
England . . . . .	146.984	159.285	178.142	174.798	+ 3.344
Schottland . . . . .	72.275	77.362	89.300	86.357	— 2.943
Frankreich . . . . .	308.914	341.010	400.922	424.369	+ 23.447
Belgien . . . . .	104.869	108.870	130.277	152.345	+ 22.068
Holland . . . . .	295.262	345.825	396.564	436.735	+ 40.171
Italien . . . . .	63.751	70.201	86.485	73.204	— 13.281
Skandinavien und Dänemark . . . . .	257.167	286.265	336.992	341.341	+ 4.349
Russisch-Polen . . . . .	82.882	101.604	130.803	132.464	+ 1.661
Rußland . . . . .	32.948	39.352	51.043	49.066	— 1.977
Ostseeprovinzen . . . . .	43.990	47.991	71.357	64.147	— 7.210
Spanien . . . . .	74.101	99.141	90.713	83.550	— 7.163
Balkanländer . . . . .	1.386	3.773	3.711	1.983	— 1.728
Nordamerika . . . . .	2,589.864	2,518.587	2,330.866	2,482.948	+ 152.082
Südamerika . . . . .	11.949	19.092	26.859	25.489	— 1.370
Afrika . . . . .	16.433	22.932	31.410	43.700	+ 12.290
Asien . . . . .	32.099	46.701	59.960	67.132	+ 7.172
Australien . . . . .	18.259	18.478	26.562	25.469	— 1.093

Das obere Salzlager ist nur 1 bis 1.5 m mächtig und durchzieht etwa 84 km<sup>2</sup> Flächenraum. Die Salzlager liegen etwa 650 m tief. Im Mittel enthalten sie 25% reines Kali, sind also sehr hochprozentig, da die norddeutschen Kalisalzlager im Mittel nur 10% reines Kali enthalten. Die abbaufähige Salzmenge des Oberelsaß in der Umgegend von Wittelsheim wird auf 300 Millionen Tonnen reines Kali bewertet. Da die heutige jährliche Förderung von Kalisalzen nur etwa 1 Million Tonnen reines Kali enthält, würden die Lager in Oberelsaß allein schon mehrere Jahrhunderte zur Deckung unseres heutigen Weltbedarfes genügen. Anfang 1912 standen nach einer Zeitungsnotiz im Oberelsaß schon 5 Kalischächte im Betrieb und 12 weitere im Bau.

Auch in Baden hat man vor zwei Jahren Kalisalz in der Gegend von Müllheim bei Buggingen in 780 m Teufe erbohrt. Ferner noch bei Hügelsheim in 860 m Teufe. Das Lager zeigt eine Mächtigkeit von 4 bis 6 m und entspricht in allem dem Kalisalzlager des Oberelsaß. Im Jahre 1913 hat man auch hier mit dem Schacht-abteufen begonnen. Das Kali bei Müllheim soll qualitativ

sehr gut sein, es liegt in den nördlichen Bohrlöchern recht reichlich, wenn auch tief. Der Staatsvorausschlag des Großherzogtums Baden weist für das Jahr 1914/15 im Etat der Salinenverwaltung zum ersten Male eine Einnahme von 30.000 Mark aus der Vergebung von Konzessionen für den badischen Kalibergbau auf. Merkwürdigerweise haben die süddeutschen Kalilager nicht in der Zechsteinperiode, also bald nach der Steinkohlenzeit abgesetzt, wie dies bei den norddeutschen Kalilagern der Fall ist, sondern sie finden sich, zumal die elsässischen Kalilager, im Tertiär, in der viele Millionen Jahre jüngeren Braunkohlenperiode. Außer in Deutschland ist Kali bisher noch in Galizien, in Spanien, in Italien sowie auch in Nordamerika nachgewiesen worden.

\* \* \*

### Literatur.

Amtliche Statistik. Berichte des Kalisyndikates und Notizen aus verschiedenen Tageszeitungen.

## Edelmetall-Raffinieren auf dem Pittsburgh Silver Peak Werke.\*)

Von Lyon Smith.

Der auf den Werken der Pittsburgh Silver Peak Mining Co., Blair, Nev., erhaltene Niederschlag aus der Cyanidlauge wird mit Säure behandelt, gewaschen, mit Zuschlägen beschickt, brikettiert und darnach im Schachtofen zu Werkblei reduziert. Dieses wird abgetrieben, der zurückbleibende Goldblei in einem Kippofen mit Borax umgeschmolzen, wobei ein Endprodukt mit durchschnittlich 980 Feingehalt resultiert. Die Einzelheiten der Manipulationen gehen aus der nach stehenden Beschreibung hervor.

Behandlung des Niederschlags mit Säure.

Die Fällung des gelösten Goldes geschieht nach der Zinkstaubmethode mit Merrills Einrichtung. Zum Fällen der ganzen Lösung wird eine 52zöllige Filterpresse mit 30zölligem Rahmen, einer Filtrierfläche von 420 Quadratfuß und einem Lagerraum von 35 Kubikfuß benutzt. Sie genügt zum Niederschlagen der gesamten Laugen, einer Menge von 750 Tonnen pro Tag. Die Presse wird dreimal im Monat gereinigt und gibt bei jeder Reinigung 800 bis 1000 Pfund Produkt (Naßgewicht). Aus den Rahmen wird der Niederschlag in mit Blei ausgeschlagene Wagen entleert, in welchen er direkt

\*) The Eng. and Min. Journal, 1913, S. 603 und 604.