

## VI. Ueber den Kainit von Kalusz in Galizien.

Von Karl Ritter v. Hauer,

k. k. Bergrath.

---

In den Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (1868. Nr. 2, pag. 26) wurde von Freiherrn v. Hingenau der erste Bericht über das Vorkommen von Sylvin in grösseren Massen in dem Salzdistricte von Kalusz mitgetheilt.

Entdeckt wurde dieses Sylvinlager von Herrn Benedikt Margulies, der auch sofort ein Consortium bildete, welches sich die industrielle Ausbeutung der hier abgelagerten Kalisalze zum Ziel setzte. Die Unternehmung, von Herrn Margulies mit grossen Eifer geleitet, nahm bald beträchtlichere Dimensionen an, indem ausgedehnte Aufschlussbauten begannen, und für die Verarbeitung der Kalisalze eine Hütte an Ort und Stelle, und gleichzeitig eine Fabrik in Simmering bei Wien errichtet wurden, um aus dem in der Kaluszer Hütte isolirten Chlorkalium Salpeter darzustellen.

Einen ausführlichen Bericht über die Lagerungsverhältnisse der Kaluszer Salzformation veröffentlichte Bergrath Foetterle in den Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt vom selben Jahre (Nr. 10, pag. 226) auf Grundlage einer Untersuchung an Ort und Stelle, die er mit mir im Auftrage der Direction der geologischen Reichsanstalt unternommen hatte.

Hatte das reichhaltige Vorkommen von Sylvin im Revier von Kalusz grosses Interesse erregt, so wurde dasselbe aber noch sehr beträchtlich durch eine weitere Entdeckung des Herrn Margulies gesteigert. Die von ihm unternommenen Aufschlussbauten führten ihn nämlich auf das Vorhandensein eines Lagers von Kainit, das ob seiner Mächtigkeit das Vorkommen von Sylvin weit übertrifft und bei der fortgeschrittenen Blosslegung desselben erkennen liess, dass das Quantum der darin enthaltenden Kalisalze als der Gegenstand einer Industrie im grossen Maassstabe, wie sie in Stassfurth betrieben wird, zu betrachten sei.

Lässt sich das Quantum der bei Kalusz abgelagerten Kalisalze mit dem bei Stassfurth vorhandenen in eine Parallele ziehen, so bietet dagegen das erstere Vorkommen für die industrielle Ausbeutung bezüglich der Qualität noch günstigere Chancen, wie später nachgewiesen werden wird.

Es darf als eine glückliche Combination für die industrielle Verwerthung dieses Vorkommens betrachtet werden, dass dasselbe nunmehr in den Besitz einer mit regem Unternehmungsgeist und allen erforderlichen Mitteln ausgerüsteten Gesellschaft gelangt ist. Das Bergwerk, so wie die Saline von Kalusz wurden nämlich neuerlichst von Seite der

Anglobank acquirirt, und alle Vorbereitungen sind eingeleitet, um eine Fabrication im grossen Style auf Kaliproducte zu beginnen.

Unter der neuen Configuration, welche dieser Bergbau durch die Blosslegung des gewaltigem Kainitlagers erhalten, hatte ich Gelegenheit denselben abermals im August vorigen Jahres zu besehen, welche Begehung über Aufforderung der Anglobank in Begleitung des Bergrathes Stache stattfand.

Zur Zeit unserer damaligen Anwesenheit war das Kainitlager in zwei Horizonten aufgeschlossen, in deren einem die Mächtigkeit über 70, im anderen über 80 Fuss beträgt. Es bildet eine compacte Masse ohne jedes auch noch so kleine Zwischenmittel von Steinsalz oder Thon. Dem äusseren Ansehen nach lassen sich innerhalb der körnigen Gesamtmasse drei Varietäten des Vorkommens unterscheiden.

1. Das Hauptvorkommen, eine schwarzgraue, glänzende körnige Masse mit leicht gefärbten theils gelblichen, theils weissen kleinen Partien, augenscheinlich ein Gemenge mehrerer verschiedenartiger Salze.

Die Analyse einer Probe aus diesem Salzconglomerat ergab für 100 Theile folgende Resultate :

Schwefelsäure . . . . .	20.46
Chlor . . . . .	28.01
Magnesia . . . . .	10.16
Kalium . . . . .	16.38
Natrium . . . . .	7.97
Calcium und Eisenoxydul . . . . .	Spur
Wasser . . . . .	14.36
Thon . . . . .	3.41
	<hr/>
	100.75

2. Inuerhalb dieser dunklen Masse kommen lichtgelb gefärbte blättrige Partien, mitunter in ansehnlicher Menge vor.

In 100 Theilen einer Probe hievon wurden gefunden:

Schwefelsäure . . . . .	20.26
Chlor . . . . .	30.84
Magnesia . . . . .	10.17
Kalium . . . . .	13.07
Natrium . . . . .	11.60
Wasser . . . . .	14.12
Thon . . . . .	0.16
	<hr/>
	100.22

3. Ein sporadisches Vorkommen in mehreren Faustgrossen Stücken bilden endlich honiggelbe ganz durchsichtige Partien, deren Zusammensetzung in 100 Theilen folgende war:

Schwefelsäure . . . . .	32.24
Chlor . . . . .	15.03
Magnesia . . . . .	16.12
Kalium . . . . .	15.25
Natrium . . . . .	0.69
Wasser . . . . .	21.37
	<hr/>
	100.70

Diese Zusammensetzung entspricht genau jener des zuerst in dem Leopold-Schachte bei Stassfurth aufgefundenen Mineral, welches C. Zinken Kainit benannt hat und aus dessen Zusammensetzung Ramelsberg die Formel:



entwickelte.

Nach einer Analyse von Philipp enthält nämlich der Kainit von Stassfurth in seinen reinsten Varietäten in 100 Theilen:

Schwefelsäure . . . . .	32.98
Chlor . . . . .	14.52
Magnesia . . . . .	16.49
Kalium . . . . .	13.54
Natrium . . . . .	1.30
Wasser . . . . .	21.00
	<hr/>
	99.83

Vergleicht man nun die Zusammensetzung des reinen Kainites mit den Ergebnissen der Analysen I. und II., welche sich auf Stücke des Hauptvorkommens beziehen, so wird ersichtlich, dass das Kainitlager von Kalusz eine Gemenge von Kainit, Sylvit und Steinsalz bildet.

Um nun zu ermitteln, in welchem quantitativen durchschnittlichen Verhältnisse sich diese drei Salzmineralien in dem Lager vorfinden, wurde eine mit grosser Sorgfalt aus dem Gesamtvorkommen in beiden Horizonten genommene Durchschnittsprobe der Analyse unterzogen. Diese ergab für 100 Theile:

Schwefelsäure . . . . .	20.04	} 82.30
Chlor . . . . .	28.22	
Magnesia . . . . .	10.00	
Kalium . . . . .	15.45	
Natrium . . . . .	8.13	
Calcium . . . . .	0.46	
Wasser . . . . .	13.07	
Thon . . . . .	4.38	
	<hr/>	
	99.75	

Hieraus berechnen sich folgende Salz-Combinationen:

schwefelsaure Magnesia . . . . .	30.04
Chlorkalium . . . . .	29.46
Chlornatrium . . . . .	20.67
Chlorcalcium . . . . .	1.27
	<hr/>
	81.44

Magnesia, Schwefelsäure und Wasser sind genau in dem Aequivalent-Verhältnisse vorhanden wie sie im reinen Kainit enthalten sind. Diese Bestandtheile geben somit den Anhaltspunkt für die Berechnung der im Lager enthaltenen Menge von Kainit. Sie beträgt danach 61.77 Percent, bestehend aus:

schwefelsaurer Magnesia . . . . .	30.04
Chlorkalium . . . . .	18.66
Wasser . . . . .	13.07
	<hr/>
	61.77

Die durchschnittliche Zusammensetzung des gesammten Lagers ist daher folgende:

Kainit . . . . .	61.77 Perc.
Sylvin . . . . .	10.80 „
Steinsalz . . . . .	20.67 „
Thon, Chlorecalcium, Spuren einer Eisen- verbindung . . . . .	5.65 „
	<hr/> 98.89 Perc.

Der reine Kainit als Mineral enthält in 100 Theilen 30.03 Theile Chlorkalium; bestünde also das Kaluzzer Lager lediglich aus solchem, so würde es nur um 0.57 Percent mehr Chlorkalium enthalten können, wie in seiner gegenwärtigen Zusammensetzung. Beträchtlich reicher an Chlorkalium ist es dagegen in seiner bestehenden Zusammensetzung als die Carnallit-Schichte in Stassfurth, welche dort das Hauptvorkommen der Kalisalze bildet. Der Carnallit in mineralogischer Reinheit enthält nämlich in 100 Theilen 26.88 Theile Chlorkalium, also um 2.58 Percent weniger wie das Kainitlager von Kalusz in seiner Brutto-Zusammensetzung. In Wirklichkeit ist natürlich das Verhältniss des Gehaltes an Chlorkalium noch ein beträchtlicher verschiedenes zu Gunsten des Kaluzzer Bergbaues, da die Carnallit-Schichte bei Stassfurth eben nicht aus reinem Mineral besteht, sondern in bedeutendem Maasse mit Steinsalz und anderen Gemengtheilen verunreinigt ist.

Bezüglich seines percentischen Gehaltes an Kali zeichnet sich also das Kaluzzer Lager in hohem Grade aus, und bildet einen der interessantesten und wichtigsten Montanfunde, die seit langer Zeit gemacht wurden.

Foetterle hat in seiner oben citirten Abhandlung auf die grosse Verschiedenheit in den Lagerungsverhältnissen wie in dem Vorkommen der verschiedenen Salze der Kaluzzer Formation gegenüber jener bei Stassfurth hingewiesen. Seit Entdeckung der Kainit-Schichte ist dieser Unterschied in den Salzvorkommen ein noch weit auffälliger geworden, denn während der Kainit in Stassfurth nur mehr als ein mineralogischer Fund gilt, bildet er in Kalusz, wie angeführt wurde, eine von allen Zwischenmitteln freie, über 80 Fuss mächtige Schichte.

Ganz specielle Bedingungen müssen hier vorhanden gewesen sein, welche die Bildung von nur drei Salzen (Sylvin, Kainit und Steinsalz) bewirkt haben, während bei Stassfurth eine ganze Reihe solcher aufgefunden wurde.

Vom chemischen Standpunkte aus ist die Bildung eines Doppelsalzes von Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia, wie es der Kainit repräsentirt, eine sehr auffällige, da unter allen bekannten Umständen aus einer Lösung, welche ein Gemenge von Steinsalz, Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia enthält, sei es bei freiwilliger Verdunstung oder bei der Concentration, in der Wärme stets in vorwiegender Menge das schwer löslichste Doppelsalz sich bildet und auskrystallisirt, welches aus diesen 3 Salzen durch wechselweise Umsetzung ihrer Bestandtheile entstehen kann. Es findet nämlich stets eine partielle Umsetzung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorkalium statt, und es krystallisirt das bekannte Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsauren Kali mit 6 Aequivalenten Wasser aus, und diess zwar fast bis zur völligen

gen Erschöpfung der Lösung an Schwefelsäure. Dasselbe findet bekanntlich auch bei Verdampfung des Meerwassers statt. Und ganz das gleiche zeigt sich auch unter allen Umständen, wenn man den reinen Kainit oder solchen, wie er in Kalusz mit Sylvin und Steinsalz gemengt vorkommt, auflöst und zur Krystallisation bringt.

In allen diesen Fällen findet stets zuerst die Bildung dieses schwer löslichen Doppelsalzes statt.

Der Roh-Kainit, wie er in Kalusz vorkommt, verwittert nur sehr wenig an der Oberfläche beim Liegen in trockner Luft, in feuchter zieht er etwas Wasser an und beginnt zu zerfliessen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ( $17^{\circ}$  C.) löst ein Theil Wasser 0.467 des wasserfreien Roh-Kainites, oder 100 Theile einer solchen Lösung enthalten 28.96 Theile des wasserfreien Salzgemenges. Die Löslichkeit desselben ist also nicht wesentlich höher, wie jene des Steinsalzes. In der Hitze steigert sich dagegen die Löslichkeit sehr beträchtlich. Die bei  $17^{\circ}$  C. gesättigte Lösung hat ein spezifisches Gewicht = 1.256.

Bei mässiger Rothgluth schmilzt derselbe und zieht sich nach dem Erkalten stark zusammen, so dass in Mitte der Masse Hohlräume entstehen, die mit Krystallen überkleidet sind.

Was die technische Verarbeitung des Kainites zur Gewinnung des Kaligehaltes anbelangt, so bildet dieselbe als eine ganz neue Aufgabe ein interessantes chemisches Problem. Der Kainit wurde bisher noch nie in grösseren Massen aufgefunden, und es konnte auch noch zu keiner fabrikmässigen Verarbeitung desselben kommen. Als ganz zweckentsprechend gelöst ist diese Aufgabe noch nicht zu betrachten. Handelte es sich nur darum das Chlorkalium als solches daraus zu gewinnen, so würde dies nicht die mindeste Schwierigkeit bieten, da die Lösung mit Kalkmilch unmittelbar in der Weise zu zerlegen ist, dass Gyps und Magnesiahydrat ausgefällt werden, während Chlorkalium und Chlornatrium in Lösung bleiben, deren weitere Trennung eine leichte ist. Hierbei wird die Schwefelsäure geopfert. Allein für die Erzeugung von Pottasche ist eben diese Säure, die als Gehalt des Kainites schon gegeben ist, zur Gewinnung von schwefelsauren Kali von grosser Wichtigkeit, weil sie die Benützung von dargestellter Schwefelsäure wie beim Sodaprozess entbehrlich macht. Es handelt sich danach die Schwefelsäure des Kainites möglichst auf das Kali zu übertragen und dieses zu isoliren. Zur Zeit kennt man nur ein Verfahren hiezu, welches aber bezüglich des Ausbringens an schwefelsauren Kali Manches zu wünschen übrig lässt.

Wird nämlich der Roh-Kainit in Wasser gelöst und die Lösung eingeengt, so krystallisirt, wie angeführt wurde, das Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsauren Kali heraus. Die Menge desselben ist durch das Quantum der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure bestimmt begrenzt. Im günstigsten Falle kann sonach ein dieser Menge von Schwefelsäure äquivalentes Quantum des Doppelsalzes erhalten werden. Es beträgt dies unter Zugrundelegung der Durchschnittsanalysen des Roh-Kainites 36.8 Pfund wasserfreies Doppelsalz von einem Centner desselben, in welchem 11.8 Pfund Kali oder 9.8 Pf. Kalium enthalten sind.

Ueber die Verarbeitung dieses Doppelsalzes auf Pottasche oder schwefelsaures Kali hat man, da es beim Krystallisirenlassen von Mutter-

laugen des Meerwassers entsteht, hinlängliche Erfahrung. Auf Pottasche lässt sich dasselbe unmittelbar nach der Methode des Leblanc'schen Sodaproceses ohne vorhergegangener Trennung von der Magnesia verarbeiten, und auf schwefelsaures Kali durch Zerlegung mit einer entsprechenden Menge von gebranntem Kalk auf wässrigem Wege oder bei trockner Erhitzung, indem hierbei unlöslicher schwefelsaurer Kalk und Magnesia und lösliches schwefelsaures Kali entstehen.

Allein wie nachgewiesen wurde, können auf diese Weise nur 9·8 Pfund Kalium vom Centner Roh-Kainit im günstigsten Falle gewonnen werden, abgesehen von den Verlusten, die sich noch bei Verarbeitung des Doppelsalzes ergeben.

Da nun der Roh-Kainit im Durchschnitte 15·45 Percent Kalium enthält, so erübrigen nach dem Auskrystallisiren des Doppelsalzes noch 5·6 Kalium oder 10·6 Chlorkalium, die in der Mutterlauge bleiben, und da diese Menge zu beträchtlich ist, um sie verloren zu geben, aus ihrem Gemenge mit Chlornatrium abgeschieden werden müssen.

Durch das Auskrystallisiren des Doppelsalzes können somit dem Roh-Kainit theoretisch nur 63·4 Percent seines Gehaltes an Kalium entzogen und als Pottasche oder schwefelsaures Kali verwerthet werden, eine Zahl, die natürlich das wirkliche practische Ausbringen beträchtlich übersteigt, während 36·6 Percent in der Lösung zurückbleiben. Diese Lösung ist ähnlich jener des Roh-Carnallites und müsste nach den hiefür in Stassfurth erprobten Methoden verarbeitet werden.

Dieser gesammte Process ist demnach sehr complicirt, und es ist fraglich, ob die Verwerthung der im Kainit vorhandenen Schwefelsäure, die hiebei speciell ins Auge gefasst ist, noch lohnend genug erscheint, und ob nicht eine directe Verarbeitung des Kainites auf Chlorkalium und Verwandlung dieses in schwefelsaures Kali mit Hilfe der so billig darzustellenden Kammersäure sich als ökonomischer herausstellen möchte.

Als ein sehr nahe liegender Process erschiene es durch Erhitzung oder Schmelzen des Kainites die Umsetzung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorkalium zu bewerkstelligen, wobei, da Chlormagnesium durch Erhitzen leicht zerstört wird, die Magnesia beim Auflösen der geglühten Masse als unlöslich zurückbleiben müsste. Allein diese Zerstörung geht selbst beim Schmelzen nur in geringem Grade vor sich, wegen der Bildung des in der Hitze viel beständigeren Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlornatrium, welche durch das Vorhandensein des letzteren im Roh-Kainit ermöglicht wird.

In ausgiebigerem Maasse glückt dieser Process, wenn der Kainit unter Ueberleiten von Wasserdampf erhitzt wird.

Indem ich mich hier vorläufig begnügte principiell die Fragen zu erörtern, welche bei Verarbeitung des Kainites ins Spiel kommen, sollen im zweiten folgenden Theil dieser Abhandlung die Resultate mannigfaltiger Versuche mitgetheilt werden, die ich für eine einfache und ökonomische Zerlegung des Roh-Kainites unternommen habe.

Diese Arbeit, die namentlich nöthigt eine grosse Anzahl Analysen mit den erhaltenen Producten anzuführen, ist noch nicht zum völligen Abschluss reif.

---

## Druckfehler und Berichtigungen.

(Zu dem Jahrbuche der k. k. geologischen Reichsanstalt 1870. 1. Heft.)

---

- Seite 19 [5] 4. Zeile von unten : „Frohsdorf“ statt: „Frohnsdorf“.  
26 [12] 2. oben : „unwahrscheinlich“ statt: „wahrscheinlich“.  
27 [13] 2. „ „Grundgesteine“ statt: „Grundsteine“.  
42 [28] 13. unten: „*T. gregaria*“ statt: „*gregoria*“.  
48 [34] 23. „erschlossen“ „ „verschlossen“.  
48 [34] 15. „Congerien-Schichten“ statt: „Congrien-  
Schichten“.  
51 [37] 10. „ „ „ „2·5 Fuss“ statt: „5 Fuss“.  
53 [39] 16. „ „ oben: „25920“ statt: „2892“.  
54 [40] Tabelle, Spalte 2: „Gasfabrik“ statt: „Glasfabrik“.  
60 [46] 26. Zeile von oben: „Kubikfuss“ statt: „Fuss“.
-