

Über das Vorkommen und die Bildung von Glaubersalz in den Kalibergwerken von Kalusz

von

Roman Zaloziecki,

Docent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1892.)

Bekanntlich finden sich ausser in der norddeutschen Tiefebene Kalisalze in abbauwürdigen Quantitäten in der Salzformation von Kalusz in Galizien. Im Gegensatze zu den mächtigen und reinen Salzmassen des Harzer-Magdeburger Beckens ist die Hauptmasse des Kaluszer Salzgebirges ein Salzthon (Haselgebirge), in seinen untersten Gliedern reich an Salz (ungefähr 50⁰/₀), welches seit dem Mittelalter dem Salinenbetriebe dienstbar gemacht wird, in den oberen Regionen mit geringen Mengen Kali und Magnesiumsalze gemischt. In dem oberen Theile des Haselgebirges, inmitten des Salzthons treten zwei interessante Kalivorkommnisse auf: das 10—12 *m* mächtige Kainitlager, dessen Erstreckung in SW-Richtung noch nicht ganz erforscht ist und schätzungsweise in der erschlossenen Ausdehnung einen Ertrag von zwei Millionen MC verspricht,¹ und Sylvin im südöstlichen Theile des Bergwerkes in dünnen Schichten Linsen und Nestern, im Ganzen von keiner grösseren Bedeutung, weil die Hauptmasse desselben von der weiland Kaligesellschaft bereits abgebaut wurde. Auch andere Mineralien, Anhydrit Gyps, Carnallit, Pikromerit, Syngenit wurden an verschiedenen Stellen des Lagers aufgefunden, welches von salzarmem Thon und Gyps überdeckt wird.

¹ J. Niedz wiecki, O formacyi solnej Kalusza. Kosmos 1891.

Bei einem Besuche des vom Ärar jetzt wieder in Angriff genommenen Schachtbetriebes des Kainitlagers fand ich an einer Stelle, an einer Kluft, die dem Antriebe eines Verbindungsstollens zwischen dem I. und II. Horizonte ihr Dasein verdankt, in die obere Zone des Kainits hineinreicht und den Tagwässern Zutritt verschafft hat, Krystallbildungen in ausgiebigem Masse, welche aus den hervorsickernden Laugen an den Spalten sich absetzten. Diese Bildungen wurden nicht weiter beachtet, denn man hielt die Krystalle für Sylvin; ich entnahm jedoch eine Probe derselben, um sie gelegentlich zu untersuchen. Das Aussehen der grossen prismatischen Krystalle war farblos, durchscheinend, beim Stehen trübten sie sich und verwitterten leicht. Bereits diese Anzeichen schlossen eine Verwechslung der Substanz mit Sylvin vollständig aus und eine ausgeführte Analyse ergab, dass wir es fast mit einem reinen krystallisirten Natriumsulfat zu thun haben von der Zusammensetzung:

Wasser	52·25%
Natriumsulfat	42·50
Kaliumsulfat	1·56
Calciumsulfat	0·33
Chlornatrium	1·85
Chlormagnesium ..	0·87

oder $93·55\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Das Vorkommen von Natriumsulfat in den Kalibergwerken ist meines Wissens keiner Berücksichtigung bis nun unterzogen worden, so dass ich mich berechtigt glaubte, den Ursprung desselben näher zu untersuchen.

Vorerst war ich der Meinung, mit bereits fertig gebildetem Producte rechnen zu müssen, welches durch Auslaugung der oberen Deckschichten durch Tagwässer an die Stelle des Absatzes geführt wurde. Eine Untersuchung des dem Kainit als Decke dienenden Gypsthones, die ich nachstehend wiedergebe, belehrte mich über die Irrthümlichkeit dieser Voraussetzung und folgerte die Annahme, die Bildung des Glaubersalzes in die Kainitschichte selbst durch Wechselwirkung der Bestandtheile bei Aufnahme von Wasser zu verlegen.

Analyse des Deckthons:

	Wasser	8·91 ⁰ / ₁₀₀	
	Unlöslich in Salzsäure ..	48·24	
In Wasser löslicher Bestandtheil	{	Chlornatrium	4·53
		Chlorkalium	0·63
		Chlormagnesium	2·05
		Calciumsulfat	0·52
In Salzsäure löslicher Bestandtheil	{	Eisenoxyd und Thonerde.	14·56
		Kalk	5·69
		Magnesia	4·34
		Schwefelsäure	8·31

Die synthetischen Laboratoriumsversuche, denn um diese hat es sich gehandelt um eine Entscheidung über die Bildung des Natriumsulfats zu verschaffen, mussten in ihrer Anordnung den Bedingungen der Wirklichkeit angenähert werden. Zu diesem Zwecke habe ich Filtrationen einer dünnen Salzsoole, wie sie beim Durchsickern der oberen salzarmen Deckschichten immerhin entsteht, durch gemahlene Kainit vorgenommen und das Verhalten der dabei resultirenden Laugen studiert. Die Ausführung des Versuches geschah folgendermassen.

In eine ziemlich enge, unten ausgezogene und mit einem Asbestpfropf geschlossene Röhre wurde in einer 30cm hohen Schichte gemahlener Kainit aus Kalusz von der Zusammensetzung:

Wasser	15·84 ⁰ / ₁₀₀
Unlösliches	11·07
Kaliumsulfat	17·03
Magnesiumsulfat ..	13·05
Chlormagnesium...	9·54
Chlornatrium.....	31·33
Calciumsulfat	2·24

dicht eingetragen und in einem Raume, dessen Temperatur innerhalb 5—8° schwankte, durch diese Schichte eine 10⁰/₁₀₀ige Kochsalzlösung langsam durchsickern gelassen und das Filtrat in 4 je 50cc fassende Portionen gesondert aufgefangen, zum

Schlusse der ausgelaugte Rückstand mit Wasser ausgekocht und als fünfte Portion der Untersuchung beigezelt.

Vorerst beobachtete ich des Verhalten der vier ersten Filtratantheile bei ruhigem Stehen im kalten Zimmer; darauf wurden einzelne Laugen einer Concentration unterworfen und die ausgeschiedenen Bestandtheile untersucht.

Bereits die freiwillige Krystallisation hat mich über die gute Anordnung des Versuches und über die Richtigkeit meiner Voraussetzung belehrt, denn in der zweiten Portion haben sich über Nacht schöne rhombische Krystalle gebildet, welche bei der Analyse sich als fast reines $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}^2\text{O}$ erwiesen haben.

Nachdem aus den übrigen Portionen auch nach längerem Stehen keine freiwilligen Abscheidungen erfolgten, wurden dieselben nach und nach abgedampft und fractionirte Fällungen hervorgerufen, deren Untersuchung mich noch öfters von dem Vorhandensein von Natriumsulfat unterrichtet hat, wie man aus der nachstehenden Zusammensetzung der Resultate entnehmen kann.

Portion I. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Gyps. Kaliummagnesiumsulfat (Schönit) und Kochsalz; in Lösung Chlormagnesium.

Portion II. Freiwillig Natriumsulfat mit $7\text{H}^2\text{O}$. Beim Eindampfen Gyps, Kochsalz; in Lösung Chlormagnesium.

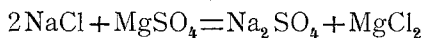
Portion III. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Natriumsulfat in monoklinen Prismen. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}^2\text{O}$. Salz mit Gyps.

Portion IV. Freiwillig nichts. Beim Eindampfen Natriumsulfat mit etwas Gyps.

Portion V. Durch Auskochen und Abdampfen des Rückstandes Gyps. Natriumsulfat mit Kaliumsulfat.

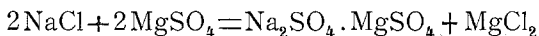
Wie man sieht, bildet sich bei der Einwirkung von Salzlösung auf Kainit in niedrigen Temperaturen in reichlicher Menge Natriumsulfat, welches auch freiwillig bei entsprechender Concentration zur Ausscheidung gelangen kann. Die Entstehung desselben in Kainitschichten durch Einsickerung von Soole oder Wasser allein, falls der Kainit selbst eine bedeutende Menge Salz enthält, findet desshalb in diesen Vorgängen ihre vollständige Auslegung.

Was die Wechselwirkung der einzelnen Bestandtheile des Kainits anbelangt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Reaction zwischen dem Chlornatrium und Magnesiumsulfat vor sich gegangen ist nach der Formel:



d. h. ebenso, wie künstlich die Sels mixtes, d. h. das mit Bittersalz gemengte Salz, der durch Verdunstung der Meereslaugen in Salzgärten von $32\cdot5$ — 35° B. erhaltenen Producte durch künstliche Abkühlung bis -6 umgesetzt werden.¹

Auf ähnlichen Vorgängen beruht auch die Bildung von Astrakanit $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4$,² wenn gleiche Gewichtstheile Chlornatrium und Magnesiumsulfat zusammentreten:



Zweifellos werden auch viele Glaubersalzbildungen in der Natur auf derartige Zersetzungen von Bittersalz durch Salzsoole zurückzuführen sein, und zahlreiche glaubersalzführende Mineralquellen, wie Clifton, Saint Gervais, Karlsbad, Marienbad, Warmbrun, Franzensbad, Ofen etc., ferner Erdölwasser dürften ihren Gehalt an Natriumsulfat auch der Umsetzung der Mutterlaugensalze³ durch Salzsoole verdanken. Dass diese Vorgänge in tieferen Erdschichten sich abspielen, bestätigt nur diese Voraussetzungen, weil die Löslichkeitsverhältnisse von Natriumsulfat in niederen Temperaturen, welche den tieferen Schichten eigen sind, derartigen Umsetzungen zu statten kommen.

Nicht unerwähnt mag zum Schlusse die Beobachtung gelassen werden, welche ich bei meinen Versuchen mit dem Verhalten des Gypses gemacht habe. Vorerst die Thatsache, dass in der Fraction II, von der gesagt wurde, dass daraus freiwillig $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}^2\text{O}$ auskrystallisirte, keine Spur Gyps vor oder mit dem Natriumsulfat gefällt wurde, und dass die Fällung

¹ G. Lunge, Chem. Industrie 1883, 225.

² Pfeiffer, Chem. Ztg. 9, 451.

³ Das Bittersalz in der Natur ist nicht ausschliesslich an diese Quelle gebunden und kann auch durch Zersetzung dolomitischer Gesteine mit vulkanischer oder pyritischer Schwefelsäure gebildet werden.

des Gypses erst bei der Concentration in der Wärme, der von den Glaubersalzkrystallen abfiltrirten Lauge eingeleitet wurde. Wir haben hier den merkwürdigen Fall, dass ein schwerlöslicher Körper erst nach dem leichtlöslichen zur Abscheidung gelangt. Dessgleichen haben die anderen Laugen mitunter grössere Mengen Alkalisulfate ausgeschieden und erst nachträglich die Hauptmasse des Gypses fallen gelassen. Es scheinen diese Vorgänge, worauf ich nur aufmerksam machen möchte, auf etwas modificirte Löslichkeitsverhältnisse des Gypses hinzudeuten, besonders in schwefelsauren Salzen, woraus sich je nach der Concentration, Temperatur, gegenseitigen Verhältnissen der Bestandtheile complicirte Bedingungen ergeben und man die Gypsniederschläge in Salzlagern nicht ohne Weiteres schematisch behandeln darf.
