

Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches

von

Dr. F. W. Dafert.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1908.)

Vor wenigen Jahren bildete die in engeren Fachkreisen schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, daß den Pflanzenwuchs beeinträchtigende Perchlorate sowohl in den natürlichen Salpeterlagern, als in den für Düngungszwecke bestimmten Rohsalpetern häufig angetroffen werden, in landwirtschaftlichen Kreisen den Gegenstand lebhafter Erörterung. Ich habe mir damals unter anderem die Frage vorgelegt, ob diese unerwünschte Beimengung eine allgemein verbreitete sei, und glaubte sie auf Grund der qualitativen Untersuchung von acht Salpetererden verschiedenen Ursprunges zunächst hinsichtlich der natürlichen Vorkommen verneinen zu müssen.¹ Durch meine Beobachtungen angeregte Studien Th. Wetzke's² schienen zwar gegen diese Anschauung und zu Gunsten der Annahme zu sprechen, daß alle Caliches Perchlorate — und Chlorate — enthalten, eine Nachprüfung der von diesem Autor analysierten Proben ergab aber ähnliche Befunde, wie bei den von uns zuerst untersuchten Mustern; die von Wetzke zur Prüfung gewählte Differenzmethode berücksichtigte die Anwesenheit der Jodate nicht und gab daher zu Täuschungen Anlaß. Ich bediente mich zum Nachweise des Perchlorats zuerst der eleganten Modifikation des M. van Breukeleveen und

¹ Österr. Chemikerzeitung, 1900, p. 369.

² Ebenda, 1901, p. 83.

Behrens'schen Verfahrens¹ von H. Fresenius und H. Bayerlein,² dessen Empfindlichkeitsgrenzen mein Mitarbeiter A. Halla später durch ausgedehnte Beobachtungen an künstlich hergestellten Mischungen mit etwa 0·15% Perchlorat ermittelt hat. Zum Zwecke der endgültigen Lösung des diskutierten Problems verschaffte ich mir durch Vermittlung des bolivianischen Staatschemikers, Herrn Gustav Barczuch in Oruro, und der Herren Gildemeister & Co. in Iquique authentische Muster des verschiedenartigsten Rohmaterials von der Officina Santa Clara, für dessen Ablassung ich den genannten Herren sehr verbunden bin. Die erhaltenen Proben, über deren Natur mir Herr Dr. A. Plagemann in Hamburg willkommene Aufschlüsse gab, wofür ihm bestens gedankt sei, waren die folgenden:

- I. Caliche macizo azufrado (dicht, derb, schwefelgelb).
- II. » » morado und azufrado (dicht, bräunlichviolett und gelb, marmorartig).
- III. » » blanco (gröberes Korn, weiß).
- IV. » » blanco con piedritas (gröberes Korn, weiß, mit steinigen Einschlüssen).
- V. » » poroso (schwammig, porös).
- VI. » » achancacado (braun, an ordinären Kandiszucker erinnernd).
- VII. Costras (Abraumdecken).
- VIII. Ripio (Haldensturz).

Über die geologischen und Lagerungsverhältnisse der einzelnen Schichten, welchen die angeführten salpeterführenden Gesteine entstammen, sowie über die nähere Bedeutung ihrer Bezeichnungen finden sich in der einschlägigen Literatur einige Aufschlüsse.³

¹ Chem. Zentralblatt, 1898, I, p. 960, aus Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 17, p. 94.

² Zeitschrift für analyt. Chemie, 1898, p. 501.

³ z. B. in Dr. A. Plagemann: »Der Chilisalpeter« (in Dr. Theodor Waage's »Die Düngstoffindustrien der Welt«, Berlin, ohne Angabe des Jahres des Erscheinens), p. 9 ff., und in Bergassessor Dr. Semper und Dr. Michel's »Die Salpeterindustrie Chiles«, Berlin 1904, p. 7 ff.

Bei den von den Herren A. Halla und R. Waschata ausgeführten Analysen ergaben sich alsbald Schwierigkeiten, deren Überwindung nur zum Teil möglich war, weil die einschlägigen Methoden noch nicht genügend ausgebildet sind. Der Stickstoffgehalt wurde in der wässrigen Lösung durch Reduktion mit Devarda'scher Legierung, der Chlorgehalt durch Titration in salpetersaurer Lösung nach Volhard, der Jodsäuregehalt durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods mit jodsäurefreiem Jodkalium mittels Thiosulfat in der Kälte, der Perchloratgehalt nach Gilbert,¹ die übrigen Bestandteile nach den üblichen Verfahren bestimmt. In der wasserlöslichen Substanz waren sicher zugegen: Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Salpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, Chromsäure, Überchlorsäure und Jodsäure; nicht nachweisbar dagegen: Brom, Borsäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Kohlensäure, Phosphorsäure und Jodide. Für die Prüfung auf Perjodate fanden wir keine brauchbare Methode. Chlorate sind vielleicht in kleinen Mengen vorhanden; ihre gesonderte quantitative Bestimmung scheiterte jedoch, so daß sie als Perchlorat berechnet werden mußten. Herr Hofrat Prof. Dr. Eder, der die große Güte hatte, die Mutterlaugen spektroskopisch zu prüfen, teilte mir mit, daß er keines der zahlreichen in der Literatur als Bestandteile der Caliches genannten selteneren Elemente, wie z. B. Lithium, Rubidium und Cäsium, auffinden konnte, was wohl daher rührt, daß das von uns verarbeitete Material (je 1 kg) für diesen Zweck quantitativ unzureichend war. Der Feuchtigkeitsgehalt der sämtlichen unmittelbar nach der Entnahme an Ort und Stelle in hermetisch schließende Gläser verpackten Muster erwies sich als auffallend gering.

Im folgenden gebe ich die Ionenzahlen wieder, welche sich aus den durch wiederholte Parallelbestimmungen kontrollierten analytischen Befunden berechneten:

¹ »Methode zur Bestimmung des Perchlorats im Chilusalpeter des Handels, in Salpetermineralien (Caliche) und in Salpetermutterlaugen«. Tübingen 1899, p. 15.

Tabelle 1.

| | Muster Nr. | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| | in Prozenten | | | | | | | |
| H ₂ O | 0·11 | 0·15 | 0·05 | 0·58 | 0·20 | 0·20 | 0·50 | 0·10 |
| Na | 21·62 | 23·31 | 29·41 | 25·23 | 27·24 | 17·74 | 11·72 | 17·44 |
| K | 10·48 | 9·05 | 2·06 | 1·71 | 0·15 | 1·51 | 0·96 | 1·58 |
| Mg | 0·14 | 0·12 | 0·19 | 0·14 | 0·11 | 0·11 | 0·11 | 0·12 |
| Ca | — | — | — | — | 0·63 | 1·15 | 0·88 | 1·84 |
| NO ₃ | 49·16 | 50·74 | 45·41 | 33·00 | 40·83 | 19·22 | 8·21 | 2·73 |
| Cl | 12·90 | 13·49 | 19·10 | 18·35 | 18·79 | 15·53 | 13·52 | 24·13 |
| SO ₄ | 1·82 | 1·92 | 3·12 | 4·27 | 1·52 | 5·80 | 3·03 | 6·93 |
| CrO ₄ | 0·04 | 0·01 | — | — | — | — | — | — |
| ClO ₄ | 0·94 | 0·30 | — | 0·09 | 0·08 | 0·10 | — | — |
| IO ₃ | 0·86 | 0·57 | 0·05 | 0·29 | 0·01 | 0·02 | 0·01 | 0·04 |
| Im Wasser Unlösliches ¹ | 1·78 | — | — | 16·03 | 10·39 | 39·02 | 61·55 | 45·45 |
| Insgesamt | 99·85 | 99·66 | 99·39 | 99·69 | 99·95 | 100·40 | 100·49 | 99·86 |

¹ Es wurden 25 g Substanz bei Zimmertemperatur während einiger Stunden mit 1 l Wasser digeriert.

Tabelle 2.

| | Muster Nr. | | | | | | | |
|--------------------------|--------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| | in Prozenten | | | | | | | |
| NO_2Na | 47.55 | 50.50 | 58.27 | 50.20 | 62.28 | 37.90 | 24.15 | 0.73 |
| NO_3K | 26.10 | 22.80 | 5.27 | 5.10 | 0.32 | 6.11 | 6.45 | 7.51 |
| ClNa | 20.56 | 22.24 | 31.05 | 36.05 | 34.25 | 41.47 | 57.60 | 72.57 |
| JO_3K | 1.06 | 0.70 | 0.06 | 0.40 | 0.15 | 0.04 | 0.03 | 0.09 |
| ClO_4K | 1.32 | 0.42 | — | 0.14 | 0.02 | 0.22 | — | — |
| SO_4Na_2 | 2.73 | 2.84 | 4.63 | 7.56 | — | 7.28 | 3.52 | 10.08 |
| SO_4Ca | — | — | Spuren | — | 2.42 | 6.37 | 7.79 | 8.38 |
| CrO_4K_2 | 0.05 | 0.02 | — | — | — | — | — | — |
| Cl_2Mg | 0.53 | 0.48 | 0.72 | 0.55 | 0.56 | 0.61 | 0.46 | 0.64 |

Um Anhaltspunkte für eine richtige, der tatsächlichen Zusammensetzung dieser Salzgemische entsprechende Gruppierung zu gewinnen, haben wir uns bemüht, durch Kristallisationsversuche wenigstens für die Hauptbestandteile festzustellen, in welcher Reihenfolge und Verbindungsform sie sich abscheiden. Die Versuche lieferten, trotzdem noch immer Zweifel in mancher Richtung bestehen, für die wahrscheinlichste Zusammensetzung der einzelnen Caliches nach Abzug ihres Gehaltes an Feuchtigkeit und Unlöslichem und nach Umrechnung der Analysenergebnisse auf genau 100%, das in Tabelle 2 gegebene Bild.

Somit ist die ursprünglich gestellte Frage dahin zu beantworten, daß tatsächlich neben Caliches, in welchen sehr viel Perchlorat vorhanden ist, solche vorkommen, die so gut wie frei von Perchlorsäure sind. Daneben hat sich noch gezeigt, daß gerade die technisch »reinsten«, d. h. die salpeterreichsten der von uns untersuchten Proben, entgegen der gang und gäben Anschauung, ungewöhnlich viel Kali enthielten, was nicht nur das seinerzeit ebenfalls viel diskutierte Vorkommen¹ größerer Mengen von Kalisalpeter in Rohsalpeter erklärt, sondern auch theoretisch höchst bemerkenswert ist.

Die wenigen Analysen, welche ich hier angeführt habe, genügen selbstverständlich nicht, ein Problem zu lösen, das zu den meist umstrittenen auf diesem Gebiete gehört, immerhin werfen ihre Ergebnisse auf die Bildung der Salpeterlager gewisse Streiflichter und regen zu neuen Beobachtungen an, und zwar in folgender Richtung:

1. In sämtlichen von uns untersuchten Proben finden sich mehr oder weniger bedeutende Mengen von Jodaten, in den meisten Perchlorat und in den beiden konzentriertesten nicht zu vernachlässigende Mengen von Chromaten vor. Das Auftreten

¹ Die Angaben der Salpeterexporteure über den Gehalt des nach Europa verfrachteten Chilisalpeters an Natriumnitrat sind stets unrichtig, weil sie sich auf eine rein willkürliche Untersuchungsmethode gründen, bei der durch Differenzberechnung alles, was nicht Feuchtigkeit und Verunreinigung (ClNa, SO₃ und Unlösliches) ist, als NaNO₃ angesprochen wird. In Wirklichkeit enthält der Chilisalpeter oft sehr bedeutende Mengen von Kaliumnitrat. Vergl. z. B. Alberty und Hempel, Zeitschrift für angew. Chemie, 1892, p. 101.

dieser Verbindungen, dessen Bedeutung schon Ochsenius¹ betont hat, läßt sich natürlich nur »auf Oxydationsvorgänge« zurückführen. Welcher Art sind diese aber gewesen? Von uns angestellte orientierende Versuche, wässerige Lösungen von Nitraten als Oxydationsmittel zu benützen, haben selbst bei Anwendung bedeutenden Druckes und höherer Temperaturen ein durchaus negatives Ergebnis gehabt. Ein Schmelzprozeß kommt nicht in Betracht, denn die Jodate sind in der Hitze nicht beständig.² Ebensowenig kennt man biologische Prozesse, die zur Bildung von Halogenoxyden oder auch nur zur Entstehung intermediär wirkender, bei gewöhnlicher Temperatur mit der Gabe einer so intensiven Sauerstoffübertragung ausgestatteter Verbindungen führen könnten, daß sie Haloide zu oxydieren vermöchten.

Lediglich von der Aktion höherer Stickstoffoxyde in freiem Zustande oder in Form ihrer labilen Ammoniakverbindungen läßt sich, namentlich wenn intensive Belichtung mitwirkt, die Umwandlung von Jodiden in Jodate und Perjodate, und daran anschließend jene von Chloriden in Chlorate und Perchlorate (durch die Einwirkung der Jodate auf die Chloride) erwarten.³

Es wird nicht leicht sein, die Richtigkeit dieser Hypothese einwandfrei experimentell zu prüfen, weil wir bekanntlich die ausgedehnten geologischen Zeiträume in unseren Laboratorien nur sehr unvollkommen durch handliche Agenzien ersetzen können; immerhin dürften Versuche über den Einfluß anhaltender Erwärmung oder Insolation auf den Verlauf der hier in Betracht kommenden Reaktionen, wenn nicht wertvolle Aufschlüsse, so doch gewisse Anhaltspunkte zur Lösung der Frage bieten.

¹ »Die Bildung des Natronsalpeters aus Mutterlaugen«. Stuttgart 1887, p. 91 f.

² Rammelsberg, Pogg. Ann., 137, p. 305.

³ Jede saure Reaktion der Nährsubstrate ist den Nitrifikationsbakterien und ihren Verwandten äußerst schädlich (vergl. z. B. Oswald Richter in »Die Bedeutung der Reinkultur«, Berlin 1907, p. 15). Über die Umwandlung von Jod in Jodsäure durch die Einwirkung von Salpetersäure, dann über die Bildung von Chloraten aus Chloriden und Jodaten, vergl. m. Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, I, 2, p. 293 ff. und 369.

2. Die Annahme, daß derartige Oxydationsvorgänge bei der Entstehung des chilenischen Salpeters eine Rolle gespielt haben, wird noch durch einen anderen Umstand gestützt; sie allein ermöglicht die Deutung der merkwürdigen, bis heute völlig rätselhaften Tatsache des Fehlens der Bromsalze in den Caliches.

Bereits Balard¹ hat nachgewiesen, daß sich Brom im Gegensatze zu Jod, selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydieren läßt. Es wird daher bei Gegenwart der früher genannten Stickstoffverbindungen das Brom zuerst unverändert als Bromid in den Mutterlaugen bleiben, dann nach und nach als Bromwasserstoffsäure und weiters in elementarer Form abgeschieden werden, um endlich im Laufe der Zeit langsam zu verdunsten, während die aus dem Jod gebildeten Jodate in das schwerer lösliche Kalisalz übergehen, auskristallisieren und so zurückbleiben. Solche Prozesse spielen sich anscheinend zum Teil schon ab, wenn man eine Lösung von Brom- und Jodkalium in einer offenen Schale mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und dann im Lichte stehen läßt.

3. Wenn die Salpeterorkommen von Santa Clara nicht eine besondere Ausnahme bilden — und es liegt nicht der geringste Grund vor, dies anzunehmen —, enthalten gerade die reinsten Caliches überraschend große Kalimengen, deren Fehlen als Argument gegen die Richtigkeit der Anschauung von Ochsenius² ins Treffen geführt wurde, daß bei der Entstehung der Salpeterlager ozeanische Salze mitgewirkt haben.

Da nach dem Gesagten auch die Abwesenheit des Broms vom chemischen Standpunkte keineswegs unerklärlich erscheint, wird man in dieser Richtung kaum mehr Zweifel hegen können.

Wenn sich die hier entwickelten Anschauungen über die Herkunft des Perchlorats und der Jodate bestätigen sollten, so wäre damit noch ein Fingerzeig in anderer Richtung gewonnen.

¹ Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, I, 2, p. 328.

² z. B. von Semper und Michels, l. c., p. 24.

Von den Hypothesen über die Bildung der chilenischen Salpeterlager¹ steht nämlich die sogenannte elektrochemische oder Camanchaca-Theorie² mit der chemischen Beschaffenheit der Caliches am besten in Einklang, ohne daß damit selbstverständlich eine bei der Komplizität aller derartigen Naturerscheinungen nicht wunderliche, perioden- und stellenweise tief eingreifende Mitarbeit von Mikroorganismen im Sinne Plagemann's³ gezeugnet werden soll.

Nur die Annahme, daß die eigentümlichen klimatischen Verhältnisse Chiles zur Anhäufung relativ großer Mengen freier höherer Stickstoffoxyde in der Luft und im Tau geführt haben, macht das Auftreten der Jodate u. s. w. und die Abwesenheit von Brom verständlich. Sie würde aber auch, schon für sich allein, ganz befriedigend die lokale Ansammlung großer Salpetermengen, wie sie an der Westküste Südamerikas zu beobachten ist, erklären.

Es wäre lebhaft zu wünschen, daß der um die Pflege der Wissenschaft so verdiente chilenische Freistaat recht bald an Ort und Stelle systematische Beobachtungen über die Zusammensetzung der Atmosphäre und der Niederschläge im Salpetergebiet anstellen ließe. Bei der großen Empfindlichkeit der organischen Welt gegen Spuren freier, höherer Stickstoffoxyde⁴ ist es nicht undenkbar, daß die Trostlosigkeit der Pflanzenwelt in den Salpeterdistrikten und in ihrer Nachbarschaft in ursächlichem Zusammenhange mit den Faktoren steht, welche zur Bildung des Salpeters Anlaß gegeben haben und geben. Muß doch in einer regenlosen, aber taureichen Gegend, in welcher aus irgend einem Grunde in der Luft dauernd abnorme Mengen von Salpetersäure gebildet werden, infolge Störung des »Salpetergleichgewichtes«, d. i.

¹ Vergl. die Zusammenstellungen bei Ochsénius p. 124 ff. und bei Semper und Michels, l. c.

² Semper und Michels, p. 26.

³ Plagemann, »Geologisches über Salpeterbildung vom Standpunkte der Gährungschemie«, Hamburg 1896.

⁴ Haselhoff und Lindau, »Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch«. Berlin 1903, p. 270.

wegen des Absterbens der Vegetation und der damit entfallenden Aufarbeitung der gebildeten Salpetersäure durch die Makro- und Mikroflora mit der Zeit eine bedeutende Anreicherung des Bodens mit Nitraten eintreten.

Man braucht nicht über die hier in Betracht kommenden Mengen phantastische Berechnungen anzustellen, um einzusehen, daß sie im Laufe der Jahrtausende beträchtlich genug sein werden, um das Entstehen auch der ausgedehntesten und mächtigsten Lager von Salpeter sehr wohl zu erklären.
