

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 16.

16. April 1909.

### Der wachsende Verbrauch der Schwefelkiese und deren Beschaffung.

Von BRUNO WETZIG, Huelva.

(Eingeg. d. 11.3. 1908.)

Als der spanische Staat in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Riotintogruben an die nach diesen Minen benannte Gesellschaft verkauft hatte, und letztere dazu überging, den Betrieb in größerem Maßstabe vorzurichten, sowie eine Bahn nach Huelva zu bauen, um die Schwefelkiese exportieren zu können, sah sich die neue Gesellschaft den heftigsten Angriffen von Seiten der schon bestehenden älteren Tharsisgesellschaft ausgesetzt: diese glaubte nämlich durch das Erscheinen der Riotintokiese auf dem englischen Markt (dem einzigen zu jener Zeit Schwefelkies konsumierenden) in ihren Lebensinteressen bedroht zu sein, und fürchtete für den ferneren Verkauf ihres Erzes. Welch ein Umschwung und Aufschwung von damals bis heute: Die Gesamtverschiffungen betrugen zu jener Zeit ca. 200 000 t jährlich, während im vergangenen Jahre der Export von Kiesen aus dem Hafen von Huelva auf 2,6 Mill. t angewachsen ist.

Und doch waren zu jener Zeit die Befürchtungen der Tharsisgesellschaft sehr begründet; denn die einsetzende Ammoniaksodafabrikation drohte den Leblancprozeß vollständig zu verdrängen, und selbst im Leblancverfahren hoffte man, durch Regeneration des Schwefels den Rohstoff für die Schwefelsäurefabrikation wiederzugewinnen und die Schwefelkiese entbehrlich zu machen; deren Verbrauch würde sich also nur auf die Fabriken beschränkt haben, die Schwefelsäure als Handelsprodukt erzielen, oder die Sulfat oder Chlorkalk als Endprodukt herstellen wollten.

In der Tat hat sich ja auch die Industrie in dieser Richtung entwickelt. Der Verbrauch von Kiesen für die Soda-fabrikation speziell dem Leblanc-Prozeß ist seit 30 Jahren stationär geblieben; nur hat sich der Verbrauch von Schwefelsäure zu andern Zwecken, vor allem zur Herstellung von Superphosphat und Ammoniumsulfat zu ungeahnter Höhe entwickelt. Die Verarbeitung von Phosphoriten zu Superphosphat ist beispielsweise in 1907 auf nahezu 5 Mill. t gestiegen und hat während der letzten Jahre eine Zunahme von 300 000 t jährlich zu verzeichnen. Dadurch mußte natürlich auch der Verbrauch von Schwefelsäure und damit der von Schwefelkiesen anschwellen. Es ist also nur natürlich, wenn die Verschiffungen der Kiese in Huelva in den letzten Jahren um jährlich 200 000 t zugenommen haben. Wie bereits erwähnt, erreichte der Export von Kiesen aus Huelva im Jahre 1907 die Höhe von 2,6 Mill. t, hierzu kommen aus portugiesischen Häfen ca. 400 000 t und aus dem Hafen von Sevilla über 100 000; so daß der gesamte

Huelvadistrikt über 3,1 Mill. t Kiese liefert hat. Bei einem derartigen Anwachsen des Bedarfs eines Artikels ist es sicher angezeigt, einmal die Frage sich vorzulegen: wie es mit den Vorräten beschaffen ist. Eine Behandlung dieses Punktes dürfte gerade für die deutschen Schwefelsäurefabrikanten von allergrößter Bedeutung sein, denn Deutschland ist mittlerweile der größte Konsument der Kiese geworden; leider ist aber das deutsche Kapital im spanischen Pyritbergbau zu spät auf der Bildfläche erschienen und hat bis jetzt nicht gerade sehr glücklich operiert.

Zur Zeit, da die Riotintogesellschaft gegründet wurde, zielte man beim Pyritbergbau in erster Linie auf die Förderung eines Exportkieses von 2,5—6% Kupfer ab. Man lieferte diesen Kies den Säurefabriken zum Abrösten, und besondere Extraktionswerke, die zumeist mit den Gruben in Verbindung standen, nahmen die gerösteten Kiese zurück, um sie zum Zweck der Cu-Gewinnung weiter zu behandeln. Die chemischen Fabriken zahlten damals für den Schwefel ca. 4 d per Einheit und Tonne, und der dadurch erzielte Preis deckte den Gruben ungefähr die Seefracht von spanischen nach englischen Häfen und die Rückfracht des abgerösteten Kieses nach der Extraktionsanstalt. Der Kupfergehalt brauchte nur aufzukommen für die Förderkosten auf der Grube und für die Kosten auf dem Extraktionswerk. Da man für den damaligen Bedarf genügend kupferhaltige Kiese zur Verfügung hatte, dachte niemand an die Möglichkeit, die kupferarmen Kiese zu exportieren. Diese wurden vielmehr an Ort und Stelle zur Gewinnung des Kupfers behandelt; nachdem man bei Behandlung dieser armen Erze mit dem Schmelzprozeß befriedigende Resultate nicht erhalten hatte, wurden fast auf allen Gruben des Distrikts die Erze an freier Luft in Haufen von 200—600 t geröstet, um das hierdurch in lösliche Form übergeführte Kupfer auszulaugen und im Zementationsprozeß durch Eisen zu fällen. Nur in Portugal stemmte sich der Staat gegen diesen, nach heutigen Begriffen unglaublich verschwenderischen und unrationellen Prozeß, der die Vegetation auf Meilen zerstörte und den Aufenthalt auf den Gruben unerträglich machte. So kam es, daß die auf portugiesischem Gebiet gelegene Grube Santo Domingo von jeher diese ärmeren Kiese, deren Export sich nicht lohnte, der natürlichen, freilich langsameren Sulfatation überließ. Die Grube hatte dadurch den Nachteil, daß sie das Kupfer erst nach Verlauf mehrerer Jahre gewann, während im Röstpfeß bereits nach 6—8 Monaten die Extraktion stattfinden konnte. Dafür hatte sie aber den Gewinn, daß die aufgespeicherten gewaschenen Erze nicht ihres Schwefelgehalts beraubt wurden und einen Wert von vielen Millionen repräsentierten, während die Halden von geröstetem Erz auf den spanischen Gruben heute vollständig wertlos sind und als Eisenerz kaum je einen Wert

besitzen dürften. Im Jahre 1888 trat endlich die spanische Regierung mit einem Gesetz hervor, welches das Abrösten der Erze an freier Luft, ebenfalls nach Verlauf eines Zeitraums von 3 oder 4 Jahren, verbot. Die Kurzsichtigkeit der meisten Grubenverwaltungen, die sich gegen das Zustandekommen des Gesetzes mit allen Kräften wehrten, erscheint heute beinahe unglaublich, wenn man überschlägt, welche gewaltige Summen durch den Röstprozeß den Gruben verloren gegangen sind. Denn die Menge der durch Röstung an freier Luft behandelten Kiese dürfte sich in der Provinz Huelva auf nahezu 25 Mill. t belaufen, deren Schwefelgehalt vergeudet wurde, und der heute einen Wert von ca. 200 Mill. Mark vorstellen würde.

Es wäre aber verfehlt, hiermit den vollen Schaden, den die Gruben erlitten, einschätzen zu wollen; denn leider hat hier das Wort Geltung von der bösen Tat, die fortzeugend Böses muß gebären. Es war bekannt, daß die aus alten Halden der gerösteten Erze abfließenden Eisenoxydlaugen außerordentlich lösend auf das in den rohen Kiesen enthaltene Kupfer wirkte, namentlich wenn es sich in Form von Schwefelkupfer vorfand; anstatt nun aber die separiert gestürzten grünen Erze mit den erwähnten Laugen zu behandeln, zog man es vor, die Halden des gerösteten Erzes umzustürzen und dem grünen Erz beizumengen. Auf diese Weise wurde zwar die Reaktion schneller eingeleitet, und das rohe Erz erhitzte sich bald, außerdem erhielt man auch noch den in den alten Halden noch vorhandenen Kupfergehalt vollständig in Lösung. Leider hatte aber das Beimengen des gerösteten Erzes zum Roherz den großen Nachteil, daß der Schwefelgehalt der Erzhaufen sehr herabgedrückt wurde, so daß derartige gemischte Haufen als Schwefelerze kaum zu verwenden sind. Nur in vereinzelten Fällen vermag man, durch Ausklauben der größeren Kiesstücke ein genügend reiches Material zu erzielen.

Ich habe geglaubt, dieses Umstandes Erwähnung tun zu müssen, weil man öfters der Meinung begegnet, daß man in dem auf die Halde der Gruben gestürzten Erz große Kiesreserven berge, die nur der Verschiffung harren.

Wie erwähnt, handelte es sich beim Betrieb der Huelva-Kiesgruben anfänglich nur um den Export der Kiese von mindestens 2% Kupfer. Als eine Folge der mit jedem Tag lebhafter werdenden Nachfrage nach den Kiesen, versuchte man Ende der 80er Jahre die Verschiffung von kupferarmen Kiesen, und zwar mit gutem Erfolg. Die Umstände begünstigten außerordentlich die Einführung der armen Kiese. Die Schiffsfrachten waren nämlich sehr stark gesunken, ferner ließ der außerordentlich niedrige Kupferpreis bei der nassen Extraktion der abgerösteten Kiese absolut keinen Verdienst, sondern waren die zuerst auf dem Markt erschienenen kupferfreien Kiese von Aguas Teñidas von vorzüglicher Qualität, hielten nahezu an 53% Schwefel und waren vollständig arsenfrei. Mit dem Anschwellen des Konsums ist man mit den Anforderungen an den Schwefelgehalt allmählich herabgegangen, heute verschifft man bereits Erze mit 45% Schwefel und nimmt auch noch etwas Blei und Zink mit in den Kauf.

Wenn ich nun den Versuch machen will, die in den Gruben noch anstehenden Kiese zu berechnen,

so muß ich zunächst erwähnen, daß dies eine außerordentlich schwierige Arbeit ist. Einerseits läßt die Form der huelvaner Kieslager als außerordentlich verdrückte, gefaltete und stellenweise vollständig gestörte Lagerstätten eine Schätzung der anstehenden Kiesmengen immer sehr problematisch erscheinen; andererseits vergrößern sich die Schwierigkeiten, ein genaues Bild der Kiesvorräte sich zu verschaffen, durch die Mangelhaftigkeit der staatlichen Bergbehörde, die nicht genügend auf dem Laufenden der von den Bergbaugesellschaften bei Vorrichtungsarbeiten erzielten Funde ist. Privatgesellschaften sind aber meist wenig geneigt, über die Resultate ihrer Aufschlußarbeiten in vollständig objektiver Weise und öffentlich zu berichten. Vor ca. 10 Jahren hat Vogt versucht, die Kiesvorräte der huelvaner Gruben ziffermäßig festzulegen. Er kam dabei zu folgenden Zahlen:

für die Riotintogruben ca. . . . .	130 Mill. t
für die Tharsisgruben ca. . . . .	30 „ t
und für den Rest des Distrikts ca. . .	10 „ t

Er läßt aber unentschieden, ob diese Zahlen sich nur auf kupferhaltige Kiese (d. h. solche mit über 1,5%) beziehen oder auch die kupferarmen Kiese einschließen. Im ersten Falle möchte ich die Zahlen als bedeutend zu hoch, im letzten Falle aber für zu niedrig halten. Die für Riotinto gesetzte Zahl von 130 Mill. t wurde in einem späteren Jahresbericht der Riotintogesellschaft bestätigt; es muß jedoch in Rechnung gezogen werden, daß in diesem Vorrat von 130 Mill. t auch stehengebliebene Pfeiler und Dächer der alten Baue einbegriffen sind. Man hat zwar versucht, in Riotinto diese Pfeiler mit Bergversatz zu gewinnen, fand aber, daß diese Art der Gewinnung zu großen Schwierigkeiten und Gefahren mit sich brachte, man hat sich deshalb entschlossen, im Hauptlager von San Dionisio durch Abdeckungsarbeiten die Pfeiler so weit wie möglich abzubauen.

Der für die Tharsisgesellschaft eingestellte Betrag von 30 Mill. ist kaum zu kontrollieren; gerade bei der Tharsisgesellschaft ist es schwer zu beurteilen, inwieweit die stellenweise anstehenden außerordentlich harten und armen Kiese verwertbar sind, von denen man nicht weiß, ob sie vom Markte aufgenommen werden.

Die Zahl von 10 Mill. für die übrigen Gruben, ist viel zu gering, insofern auch kupferfreie Kiese eingerechnet werden; an diese Zahl dürften die beiden Grubenkomplexe des Aznalcollardistriktes allein herankommen.

Die angeführten Zahlen geben eine Idee von den Beständen, und ich halte es für überflüssig, mich noch mit Angabe von weiteren Ziffern zu befassen; denn, wie gesagt, sind derartige Schätzungen sehr problematisch und für die Beantwortung der Frage, ob die Industrie bei ihren steigenden Ansprüchen einem Mangel an den erforderlichen Kiesen entgegensteht, ist es von größerer Bedeutung zu untersuchen, ob die Gruben des huelvaner Distrikts ihre heutige Förderung von 3,5 Mill. t noch wesentlich steigern können.

Wie bekannt, werden die Huelvaner Kieslager zumeist von englischen Gesellschaften abgebaut, und zwar z. T. in intensivstem Betrieb in rein kapitalistischem Interesse, der auf die Forderungen

einer gesunden Volkswirtschaft, die einen langen, womöglich Jahrhunderte dauernden Bergbau anzustreben hat, nicht die geringste Rücksicht zu nehmen braucht; man könnte also mit Sicherheit darauf rechnen, daß bei gesteigerter Nachfrage nach armen Kiesen die Grubenverwaltungen alles aufbieten werden, um den Bedarf zu decken, unter der Voraussetzung natürlich, daß ein guter Profit erzielt wird; selbst auf die Gefahr hin, daß durch zu stark forcierten Abbau das Erliegen des Bergbaus vorzeitig und unter Preisgabe bedeutender Erzbestände herbeigeführt würde.

Als ein Beispiel für das Verderbliche eines derartig forcierten Betriebs möchte ich auf das im Anfang der 80er Jahre auf der Grube Cueva de la Mora geübte System hinweisen; man forcierte den Abbau der Masse, die bei weiser Beschränkung viele Jahrzehnte einen regelmäßigen und gut lohnenden Betrieb gestattet hätte. Man erzielte zwar während einer 4jährigen Periode, wenn ich nicht irre, eine Dividende von insgesamt 100%, fand aber dann, daß man das ganze Anlagekapital als verloren zu betrachten hatte, weil die Grube nach 4 Jahren für die Ansprüche eines forcierten Betriebs erschöpft war.

Es muß jedoch in Rücksicht gezogen werden, daß in den vergangenen Jahren, als durch den ausnahmsweise hohen Kupferpreis, die Gruben bereits zum intensivsten Betrieb angespornt und deshalb alle nur irgend versprechenden Kiesvorkommen in Ausbeute genommen wurden, daß hierbei neben den kupferhaltigen Kiesen auch kupferarme Kiese mit fielen und gefördert werden mußten. Nachdem der Kupferpreis wieder auf ein normales Niveau herabgesunken, ist wohl anzunehmen, daß verschiedene Betriebe wieder eingestellt werden, die mit der Förderung der kupferhaltigen Kiese ihre Rechnung nicht mehr finden und noch viel weniger daran denken können, arme Kiese zu exportieren. Denn der jetzige Preis von 9 sh für die 45% Schwefel f. o. b. Huelva geht bei einzelnen Gruben zum größten Teil für die Bahnfracht bis Huelva auf. Der erwähnte Preis von 9 sh für kupferarme Kiese ist aber selbst für günstig gelegene Gruben nicht verführerisch, wenn man berücksichtigt, daß die Gewinnung der Erze nur in seltensten Fällen im Tagebau geschieht, daß vielmehr nur im Tiefbau und mit Bergeversatz gearbeitet wird. Berücksichtigt man nun noch, daß die meisten neueren Betriebe überkapitalisiert sind, so wird man verstehen, daß beim Preis von 9 sh pro Tonne und 45% Schwefel nichts oder nur sehr wenig verdient wird.

Man geht also nicht irre, wenn man annimmt, daß in den nächsten Jahren die im Huelvadistrikt geförderten Kiesmengen hinter den in den letzten Jahren erzielten Zahlen von 3,6 Mill. t zurückbleiben werden; daß infolgedessen bei weiterem Steigen des Exports nach Verlauf schon von wenigen Jahren sämtliche in Huelva geförderten Erze zum Export gelangen dürften, daß dann aber ein weiteres Steigen des Exports kaum zu erwarten ist, falls nicht eine Erhöhung des Schwefelpreises den Export wieder lohnender gestalten sollte.

Ein Umstand, der auf eine zu erwartende Erhöhung der Schwefelpreise hinweist, ist die Tatsache, daß verschiedene Bergbaubetriebe neuerdings in die Hände größerer Konsumgemeinschaften

übergegangen sind. So hat z. B. die United Alkali Co. bedeutende Grubenkomplexe erworben, ferner hat eine Gruppe belgischer und französischer Schwefelsäurefabrikanten sich den Abbau der Gruben in Aznalcollar gesichert. Sodann herrscht die Compagnie des minerais (ein Ableger der Metallgesellschaft) in einem weiteren Grubenkomplex. Dadurch kommt der Verkauf der Schwefelkiese in die Hände von nur wenigen Verwaltungen, und der gehegte Wunsch, höhere Schwefelpreise zu erzielen, dürfte dadurch bald zur Tatsache werden.

Bei der stetig wachsenden Nachfrage nach Kiesen ist es nicht mehr wie natürlich, daß man auch versucht hat, andere S-Erze zur Säurefabrikation heranzuziehen; so namentlich die Zinkblenden, und es dürfte heute nur verschwindend wenig Blende abgeröstet werden, ohne Ausnutzung der Röstgase für die Bleikammern. Das Heranziehen anderer Schwefelmetalle, wie Bleiglanz, verbietet meistens deren geringen Schwefelgehalt. Dagegen verdienen die sizilianischen Schwefelerze mehr Beachtung, und bei der herrschenden Krisis im sizilianischen Schwefelbergbau ist vorauszusehen, daß man gewaltige Anstrengungen machen wird, um die natürlich vorkommenden Schwefelerze zur Säurefabrikation annehmbar zu machen. Freilich ist auf einen genügend hohen Durchschnittsgehalt der natürlich brechenden sizilianischen Schwefelerze, der den Export ermöglicht, nicht zu rechnen; um wenigstens einen Gehalt von 30—40% garantieren zu können, müßte man die Erze anreichern; ob dies aber bei einem Preis auf Basis von 9 sh für 45% Schwefel und Tonne möglich ist, muß man bezweifeln. Einen höheren Preis für die sizilianischen Schwefelerze als für Kiese aufzuwenden, dazu haben die Superphosphatfabriken aber keine Veranlassung, denn eine Verunreinigung der Schwefelsäure stört ihren Betrieb durchaus nicht. Bei der gegenwärtigen Konjunktur dürften also die sizilianischen Schwefelerze nur für einen beschränkten lokalen Verbrauch in Betracht kommen.

Es wäre nun auch noch eine eventuelle Regeneration der Schwefelsäure aus dem Superphosphat in Erwägung zu ziehen. Es ist ja bekannt, daß Schwefelsäure bei der Superphosphatfabrikation nur die Rolle eines Vermittlers spielt, durch dessen Eintreten unlösliches dreibasisches Kalkphosphat in das lösliche einbasische übergeführt wird; man könnte also meinen, daß ähnlich, wie man seinerzeit bei der Chlordanstellung den verbrauchten Braунstein regenerierte, auch bei der Superphosphatfabrikation eine Regeneration der Schwefelsäure angezeigt und ausführbar sei. Die Verhältnisse liegen jedoch ganz verschieden: Bei der Chlordanstellung trennt sich das erzeugte Chlor vom verbrauchten Braунstein, der als Rückstand eine Last für den Fabrikanten und eine Belästigung für die Umwohnenden bildete. Ganz anders beim Superphosphat: die in lösliche Form übergeführte Phosphorsäure verbleibt vereint und innig gemischt mit dem vom Vermittler erzeugten Gips; eine Trennung ist wohl durchführbar, aber ökonomisch nicht ratsam, denn der gebildete Gips verleiht dem Produkt zwei ausgezeichnete Eigenschaften: er macht es trocken und locker. Er bildet also keine Last für den Fabrikanten; im Gegenteil, der Land-

wirt erkennt ihm noch einen gewissen Düngewert zu.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Möglichkeiten zu erwägen, die es gibt, die Rolle eines Vermittlers, welche die Schwefelsäure beim Superphosphat spielt, durch andere Substanzen zu ersetzen. Es handelt sich meiner Ansicht nach um 3 Säuren, die hierbei in Betracht kommen können, um aus dem dreibasischen Phosphat ein lösliches ev. assimilierbares Phosphat zu erzeugen. An erster Stelle erwähne ich die Anwendung der Kieselsäure; man hat verschiedentlich versucht, durch Schmelzen des Phosphorits mit Kieselsäure und anderen erforderlichen Zuschlägen ein lösliches Phosphat zu erhalten, allerdings hat man nur erreicht, ein der Thomasschlacke ähnliches Produkt zu erzeugen, dessen Phosphorsäure nicht lösbar, sondern nur assimilierbar ist. Ein Vergleich der Herstellungskosten eines solchen Produkts mit den Kosten des Superphosphats dürfte sich annähernd wie folgt stellen:

#### Schmelzprozeß:

1 t Phosphorit, ungemahlen . . . . .	40,—
1 t Zuschläge . . . . .	2,—
Schmelzkosten und Reparaturen . . . . .	14,—
Mahlkosten für 2 t Produkt . . . . .	10,—
	M 66,—

#### Superphosphat:

1 t Phosphorit, ungemahlen . . . . .	40,—
Mahlkosten . . . . .	2,—
Kosten der SO <sub>3</sub> zum Aufschließen . . . . .	26,—
	M 68,—

Wie ersichtlich stellen sich die Kosten für die beiden Produkte beinahe gleich hoch; nur ist zu berücksichtigen, daß das Superphosphat die Phosphorsäure in löslicher Form enthält, der man einen um ca. 50% höheren Wert zuerkennt als der assimilierbaren Säure im Thomasmehl. Unter diesen Umständen wäre es also verfehlt, durch Schmelzprozeß die Phosphate behandeln zu wollen.

Als Ersatz der Schwefelsäure wäre an zweiter Stelle zu berücksichtigen die Salpetersäure. Nachdem es gelungen ist, diese Säure synthetisch und fabrikmäßig aus dem Stickstoff der Luft darzustellen, ist es nicht abzusehen, bis zu welchem niedrigsten Gestehungspreis man gelangen wird. Bei genügend billiger Darstellung würde ja das Aufschließen der Phosphate durch diese Säure eine geradezu ideale Konzentration für den Düngeraufwand ermöglichen. Leider ist man aber infolge der gegenwärtigen Gestehungskosten noch weit von diesem Ziele entfernt, und da man die Salpetersäure fast ausschließlich in Form von Calciumnitrat darstellt, würde eine Verwendung der Salpetersäure erst eine Zersetzung des Calciumnitrats durch Schwefelsäure voraussetzen.

Als weiterer Ersatz der Schwefelsäure ist ferner die schweflige Säure vorgeschlagen worden, das dreibasische Calciumphosphat wäre durch SO<sub>2</sub> unter Druck zu zersetzen, die lösliche Phosphorsäure auszuwaschen, und aus dem zurückbleibenden Calciumsulfat wäre die SO<sub>2</sub> wieder durch Erhitzen

zu gewinnen. Vom theoretischen Standpunkte aus wäre dem Prozeß als wirklichem Kreislauf nichts vorzuwerfen. Nur gestalten sich die Verhältnisse in der Praxis weniger günstig. Die Einwirkung der Schwefligsäure auf das in Wasser suspendierte Phosphat hätte im Autoklaven unter Druck zu erfolgen und würde auch dann noch zu wünschen übrig lassen, und es würde sich wahrscheinlich ein ziemlich hoher Prozentsatz des Phosphats der Zersetzung entziehen und vollständig verloren gehen; im Gegensatz zur Aufschließarbeit mit Schwefelsäure, wo selbst bei einem unvollständig geschlossenen Phosphat doch die Gesamtphosphorsäure dem Boden zugeführt wird. Einen weiteren großen Übelstand dürfte die Regeneration der Schwefligsäure durch das Erhitzen des Calciumsulfits mit sich bringen. Die Zersetzung dieses Stoffes geht nicht glatt in der gewünschten Weise von statthen, es bilden sich vielmehr auch Calciumsulfat und Calciumsulfid, was Verluste an Schwefligsäure, vor allem aber den Übelstand zur Folge hat, daß das Calciumsulfid den Rückständen die bekannten lästigen Eigenschaften erteilt.

Bei Würdigung dieser Schwierigkeiten geht man wohl in der Annahme nicht fehl, daß die Schwefligsäure nicht imstande ist, den alten Prozeß des Aufschließens mit Schwefelsäure zu verdrängen, höchstens wäre ihre Anwendung von Fabriken zu berücksichtigen, die Erzeugung eines Doppelsuperphosphats anstreben.

Als Schluß meiner Ausführungen möchte ich den Prozeß der Superphosphatafabrikation in Parallel stellen mit dem Zementationsprozeß, wie er auf den Kiesgruben zur Ausfällung des Kupfers aus seinen Laugen gehandhabt wird. Auch in diesem Prozesse erscheint es theoretisch und wissenschaftlich unrationell, das Kupfer durch Eisen auszufällen und die Eisenvitriollaugen weglassen zu lassen; und zahlreich sind die zum Ersatz vorgeschlagenen und versuchten Prozesse, ohne daß es einem einzigen gelungen wäre, dem Zementationsprozeß den Rang abzulaufen. Die Vorteile des letzteren werden nämlich von keinem andern ganz erreicht, es sind diese: 1. Erzielung eines sehr handlichen Produkts (körniges Zementkupfer); 2. Billigkeit der Anlage und 3. Billigkeit und Vollständigkeit des Ausbringens. Ich denke, diese drei Vorteile kann man auch der Aufschließung des Phosphorits durch Schwefelsäure zuerkennen, und darum kann man diesem Prozeß gleiche Lebensfähigkeit und Unersetzlichkeit wie dem Zementationsprozeß zuschreiben.

Da nun für die nächste Zeit weder in der Schwefelsäurefabrikation ein Ersatz des Schwefelkieses durch anderes Rohmaterial, noch in der Superphosphatafabrikation eine Verdrängung der Schwefelsäure durch andere Reagenzien abzusehen ist, dürfte die Nachfrage nach Kiesen mit steigender Tendenz ungeschmälert fortbestehen. Demnach haben die Schwefelsäurefabriken Ursache, sich mit etwas erhöhten Kiespreisen vertraut zu machen.