

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 313–324

Aufsatzteil

15. August 1916

Die Aufschließung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dipl.-Ing. FRITZ DRAISBACH.

(Mitteilung aus den Chemisch-technischen Instituten der Technischen Hochschulen zu Breslau und Darmstadt.)

Eingeg. 9./6. 1916.

Einführung.

Nachdem der „German-American potash war 1909/10“ nicht ganz nach den Wünschen der Amerikaner ausgegangen war, und das Reichskaligesetz den von den Amerikanern sehnlichst erstrebten Einfluß auf die deutsche Kaliindustrie ausschaltete, ging man in Amerika mit großem Eifer an die Aufgabe heran, im eigenen Lande nach ergiebigen Kaliquellen Umschau zu halten, um sie für die Landwirtschaft nutzbar zu machen. Die Regierung hat beträchtliche Mittel bewilligt, und so haben sich sowohl die Geological Survey wie das Bureau of soils mit Eifer der Sache angenommen, ebenso wurde die Aufgabe von privater Seite und von einer großen Anzahl Erfinder bearbeitet.

In den amerikanischen Veröffentlichungen der letzten Jahre fehlt es deshalb nicht an Vorschlägen, Anpreisungen und glänzenden Berichten; in Wirklichkeit ist aber der Erfolg im ganzen höchst mager geblieben und nur durch den Einfluß des Krieges, d. h. durch die gewaltige Preissteigerung der Kalisalze infolge der unterbundenen Zufuhr sind jetzt einige kleinere Betriebe zur Gewinnung von Kali in Gang gekommen, deren Lebensfähigkeit unter normalen Bedingungen eine höchst zweifelhafte sein würde.

Wie groß die wirtschaftliche Bedeutung der Frage einer eigenen Kaligewinnung für Amerika wäre, läßt sich daraus erkennen, daß im Jahre 1913/14 für 60 Millionen Mark Kalisalze, darunter für 23 Millionen Mark Kaliumchlorid eingeführt wurden, wovon der größte Teil in die Landwirtschaft ging.

Durch den Krieg sind nun für Amerika die Verhältnisse sehr ungünstig geworden, da die deutsche Zufuhr von Kalisalzen fast ganz aufgehört hat. Anfangs war die Suche nach eignen Kaliquellen in Amerika wohl mehr der Ausdruck des Ärgers über das Mißlingen des Angriffs auf das deutsche Kalimonopol, und die zahlreichen Vorschläge wären, trotz allen Geschreies in den Zeitungen, Papiervorschläge geblieben, da kaum eines der vorgeschlagenen Verfahren bei den damaligen Friedenspreisen gegen das deutsche Kali wirklich wettbewerbsfähig war; bei der jetzigen Kalinot gewinnt die Frage aber ein anderes Gesicht.

Der beste Beleg für die Kalinot in Amerika ist die zunehmende Preissteigerung für das Handelschlorkalium.

Für 1 t 80%iges Chlorkalium war

der Jahresschnittspreis für 1912 30 Doll.

„ „ 1913 29,7 „

Der Preis betrug bis Ende 1914 50 bis 55 Doll.
im Januar 1915 62,50 Doll.

Veranlaßt durch das deutsche Ausfuhrverbot stiegen die Preise sofort sehr stark an. Sie betrugen

Ende Februar 1915 114 Doll.

Anfang Mai 160 „

Ende Juni 225 „

Ende Oktober 260 „

Ende November 425 „

Ende Dezember 480 bis 500 Doll.

Ende Februar 1916 bis 600 Doll.

Unter diesen Umständen ist es verständlich, daß zurzeit auch Verfahren rentabel sein können, die unter normalen Verhältnissen unwirtschaftlich sein müssen. Trotzdem war

bis Ende 1915 kaum etwas Ernstliches geschehen, um eine Kalierzeugung in größerem Maßstabe in Gang zu bringen.

Von eigenen Kaliquellen, die für die Vereinigten Staaten hierfür in Betracht kommen, sind zu nennen: Kalihaltige Seetange, Salzsolen, Alaunstein und Feldspate.

1. Seetange.

An der ganzen Küste des Stillen Ozeans von Vancouver bis San Diego kommt eine Anzahl Riesentangsorten, Kelp genannt, vor, die einschließlich der Küste von Alaska bis nach Südkalifornien hinunter, eine Fläche von 400 Quadratmeilen bedecken. Norton¹⁾ berechnet, daß man in einem Jahre 59,3 Mill. t dieser Kelparten würde ernten können, was einem Kaligehalte von etwa 3,2 Mill. t gleichkommen soll. Es kommen hauptsächlich vier Kelparten in Frage: 1. Pelagophycus porra, 2. Alaria fistula, 3. Nereocystis luetkeana, 4. Macrocystis pyrifera. Die erste Art tritt in zu geringer Menge auf, die zweite ist zu kaliarm; es kommen praktisch also nur die beiden letztgenannten in Betracht, die nach den Angaben des Bureau of soils²⁾ im Durchschnitt in völlig trockenem Zustande enthalten:

	Kali	Jod	Stickstoff	organ. Substanz
Nereocystis	21,49%	0,11%	1,80%	47,75%
Macrocystis	13,63%	0,19%	1,83%	69,00%

Grüner Kelp hat jedoch 85% Wasser und enthält nur 2,6% Kali und 0,3% Stickstoff. Beim Trocknen für technische Zwecke bleiben etwa 10% Wasser in der Pflanze, und der gemahlene Kelp dürfte dann nur etwa 15% Kali enthalten. Es geben 100 t frisch geschnittene

	Macrocystis	Alaria	Nereocystis
Trockenkörperstand	13,2 t	13,7 t	6,6 t
Kali	2,53 „	1,33 „	1,6 „
Stickstoff	0,22 „	0,36 „	0,17 „

Burd³⁾ hält diese Zahlen für zu hoch gegriffen, er fand in den Stengeln und Blättern von Macrocystis nur 1,82% K₂O, 0,03% J, 0,19% N und 0,10% P₂O₅; im lufttrockenen Material: 11,45% K₂O, 1,18% N und 16% H₂O.

Die einfachste Methode der Verwendung von Kelp besteht darin, die maschinell geschnittenen Tange in rotierenden Röhrentrocknern zu trocknen und sie gemahlen als Düngemittel zu verwenden. Das geschieht zurzeit in einer Versuchsanlage in Point Loma, San Diego County, Kalifornien⁴⁾. Die Gewinnung von Kalisalz aus den Tangen ist nicht ganz einfach; es gelingt nämlich nicht, durch Pressen die Salze d. h. deren Lösung aus den Pflanzen zu entfernen, da die organischen Stoffe sofort die Filter verstopfen. Das britische Patent 1766/1915 führt deshalb die Tange in einen Brei über, zerstört durch Erhitzen die schleimigen, wasserbindenden Stoffe und preßt nach dem Erkalten. Christiaansen⁵⁾ will die Tange erst einer Gärung unterwerfen. Die zunächst angewandte Methode, die trockenen Tange zu veraschen, und die Asche dann auszulaugen, ist unrentabel. Das aus den Kelparten gewonnene „Kali“ besteht zu 1/2 aus Kaliumchlorid und zu 1/2 aus Natriumchlorid neben kleinen Mengen Calcium- und Magnesiumsalzen und Jodiden⁶⁾. Die American Potash Co. in Long Beach soll Kelpkali in kleinen Mengen herstellen.

Da der Wert von 1 t frischem Kelp nur auf etwa 2,80 Doll. zu schätzen ist, wenn man eine Ausbeute von 100% an Kali und eine solche von 80% an Jod zugrunde legt, so ist er-

¹⁾ Norton, Chem. Eng. 22, 92 [1915].

²⁾ Turrentine, Chem. Eng. 22, 16 [1915].

³⁾ Burd, Chem.-Ztg. 39, 478 [1915].

⁴⁾ Dolbear, Metallurg. Chem. Eng. 13, 481 [1915].

⁵⁾ D. R. P. 279 312; Angew. Chem. 27, II, 712 [1914].

⁶⁾ Norton, Chem. Eng. 21, 1159 [1915].

sichtlich, daß die Herstellung von Kali aus diesen Pflanzen unter normalen Umständen nicht lohnend sein kann. Die Industrie hat sich deshalb auch bisher gescheut, größere Kapitalien hierfür anzulegen.

2. Salzsole.

Vom südlichen Wyoming, Idaho und Oregon zieht sich durch Utah und Nevada bis Neumexiko, Arizona und Südkalifornien das sog. Great Basin hin, eine regenarme Wüste, die auch zahlreiche Salzseen, Salzsümpfe und Salzwüsten aufweist. Eine solche Salzablagerung, und zwar die wichtigste, ist der Searelesssee in der Mohavewüste (San Bernardino County) in Californien; es ist ein trockner Salzsee von einigen Quadratmeilen Fläche. Die Ablagerungen bestehen aber nicht aus Salzschichten, die in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit abgeschieden sind, sondern es sind dünne Krusten von Salz, Ton usw.⁷⁾, die in den Zwischenräumen zwischen den Salzskleetten eine Sole enthalten. Treibt man durch die Salzschichten Bohrlöcher, so laufen diese voll Sole, die dann ausgepumpt werden kann. Der einzige wertvolle Bestandteil dieser großen Salzablagerung ist die Sole, welche etwa 35% Salz enthält, und zwar in der Hauptsache Kochsalz und Natriumsulfat, daneben aber auch etwas Natriumcarbonat, Borax, Kalium- und Calciumchlorid. Den Gehalt an Kaliumchlorid gibt Turrentine⁸⁾ zu 6,73%, Free⁹⁾ zu 4,49%, Mc Dowell¹⁰⁾ zu 5,35% an. Wie Free mitteilt, wurde der See 1863 entdeckt; von 1874 bis in die neunziger Jahre wurde das Salz auf Borax verarbeitet, später auf Soda. Die Unternehmungen mußten aber immer wieder wegen Unwirtschaftlichkeit eingestellt werden. Im Juni 1913 wurde die American Trona Co. gegründet; sie hat die Rechte der Ausbeutung auf Kali übernommen und beabsichtigte, in einer Versuchsauflage im laufenden Jahre etwa 5 t Kaliumchlorid täglich zu liefern.

Man darf die zu überwindenden Schwierigkeiten bei dieser Art Kaliumgewinnung nicht unterschätzen. Sie liegen einerseits auf chemischem Gebiete in der Trennung des Chlorkaliums von den Begleitsalzen, andererseits aber namentlich in den ungünstigen geographischen und klimatischen Verhältnissen: Hitze bis zu 60°, völlige Vegetations- und Schattenlosigkeit, Fehlen von Brennstoffen und Arbeitskräften. Man arbeitete zur Trennung der Salze zuerst nach einem Verfahren von Honey; dasselbe ist aber schon aufgegeben, und jetzt wird ein neues Verfahren erprobt. Die Hoffnung, daß dieses Unternehmen im Gegensatz zu seinen Vorgängern zu einer wirtschaftlichen Blüte führen wird, muß äußerst gering erscheinen.

3. Alunit.

Der Alunit oder Alaunstein ist ein wasserhaltiges Doppelsalz von Kaliumsulfat und basischem Aluminiumsulfat, er enthält theoretisch 37% Al_2O_3 , 11,4% K_2O , 38,6% SO_3 und 13,0% H_2O . Alaunstein ist schon längst bei Rom, in Ungarn und in der Auvergne gewonnen und zur Herstellung von Kalialaun benutzt worden. In Amerika sind nun auch einige Lager von Alunit aufgefunden worden und zwar in Pinte County, Utah, bei Marysville und in Arizona. Das Vorkommen bei Marysville ist zweifellos das wichtigste. Der hier gefundene Alunit ist sehr rein, er enthält nach Schaller¹¹⁾ (selected sample der Geol. Survey): 37,18% Al_2O_3 , 10,46% K_2O , 0,33% Na_2O , 0,22% SiO_2 , 38,34% SO_3 , 12,99% H_2O , 0,58% P_2O_5 . Nach Wagstaff¹²⁾ beginnt der Alunit bei 520° SO_3 abzugeben, bei 700° ist die Zersetzung beendet; der Rückstand enthielt 15,95% K_2O und 15,37 SO_3 , d. h. 1,83% mehr SO_3 als für K_2SO_4 nötig war. Man kann also auf zweierlei Weise verfahren: Man erhitzt nur auf 400—500° und laugt Alaun aus, oder man erhitzt höher und zieht mit Schwefelsäure das Kaliumsulfat aus. Wenn der Alunit nicht sehr rein ist, ist das Auslaugen des Kaliumsulfats unökonomisch, da man riesige Wassermengen zur Laugerei benötigt, und der Wert

⁷⁾ Min. & Eng. World 1913, 855 u. 910.

⁸⁾ Metallurg. Chem. Eng. 10, 734 [1912].

⁹⁾ Min. & Eng. World 42, 811 [1915].

¹⁰⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1915, 112.

¹¹⁾ Metallurg. Chem. Eng. 10, 731 [1912].

¹²⁾ Metallurg. Chem. Eng. 10, 734 [1912].

der unreinen Tonerde nicht die Kosten der Laugerei deckt. In diesem Falle brennt man das Mineral am besten kräftig und verwendet den Rückstand dann direkt als Düngemittel. Auf das uralte Verfahren, den Alunit bei 800—1000° zu brennen, bis die Tonerde unlöslich wird, und das Kaliumsulfat auszulaugen, hat Chapple noch im Jahre 1913 ein amerikanisches Patent 1 070 324 erhalten. Nach den von der Regierung angestellten Untersuchungen sollen etwa 85—92% des Kaliums als Sulfat durch Laugerei gewonnen werden können. Die Mineral Products Co. (New York) soll jetzt eine Calcineranlage errichten¹³⁾, die etwa 100 t Alunit täglich verarbeiten kann. Die gewonnene Tonerde soll aus 99% Al_2O_3 und 1% SiO_2 bestehen. Nach Mac Dowell¹⁴⁾ haben die entstehenden großen Mengen unreiner Tonerde, deren Transport und Absatz Schwierigkeiten macht, verhindert, daß das Vorkommen bisher richtig aufgeschlossen wurde, und daß größere Kapitalien angelegt worden sind. Der amerikanische Alaunstein kann im besten Falle aber immer nur einen ganz kleinen Teil des für die Landwirtschaft nötigen Kalis liefern; zudem liegen aber die Alunitvorkommen auch noch in dem wüsten Felsengebirge, sehr weit ab von den eigentlichen Verbrauchsgegenden.

Die bis jetzt genannten drei Kaliquellen: Die Kelpfplanzen an der Küste des Stillen Ozeans, die Solen in Californien und die Alunite in Utah und Arizona, haben den einen großen Nachteil gemeinsam, daß sie sich alle im fernen Westen befinden, während mehr als $\frac{3}{4}$ der für Düngzwecke benutzten Kalisalze in den Oststaaten verbraucht werden. Auch aus diesem Grunde werden diese westlichen Kalierzeugnisse die Konkurrenz der deutschen Salze nicht aushalten können. Günstiger liegt geographisch der Fall bei den großen Feldspatablagerungen in der appalachischen Gebirgszone.

4. Feldspat.

In der Erdrinde sind kalihaltige Silicate in sehr großer Menge vorhanden. Die wichtigsten Vertreter der kalireicheren Silicate sind:

1. Kalifeldspat (Orthoklas und Mikroklin), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$, mit 10—16% K_2O ;
2. Leucit, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$, mit 15—21% K_2O ;
3. Kaliglimmer (Muscovit), $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit 8—10% K_2O ;
4. Glaukonit (Grünsand), mit 2—15% K_2O .

Da die drei erstgenannten Mineralien wesentliche Gemeintheile anderer Eruptivgesteine sind, so finden sich auch im Granit, Syenit, Porphyry, Phonolith usw. 5—8% K_2O . Diese Gesteine können nun aber nicht ohne weiteres als Düngemittel Verwendung finden, da das Kali sich in wasserunlöslichem Zustande vorfindet und für die Pflanzen (ohne Verwitterung) so gut wie wertlos ist. Düngeversuche in Schweden¹⁵⁾, in Amerika¹⁶⁾ und Deutschland¹⁷⁾ haben das einwandfrei bewiesen. Allgemein bekannt ist der Streit um den Düngewert des Phonoliths; von diesem hat aber P. Wagner¹⁸⁾ erst kürzlich wieder nachgewiesen, daß die Phonolite, ganz gleich welcher Herkunft, zur Düngung von Kulturpflanzen völlig unbrauchbar sind. Auch von der Düngung mit Grünsand ist das festgestellt¹⁹⁾.

Ein Erfolg bei der Verwendung der genannten kalihaltigen Aluminiumsilicate ist erst dann zu erwarten, wenn sie vorher künstlich aufgeschlossen werden. Das kann auf verschiedene Weise geschehen; wenn jedoch ein Erfolg erzielt werden soll, dann muß die Aufschließung ziemlich vollständig und dabei so billig sein, daß das in Wasser lösliche Form übergeführte Kali den Wettbewerb mit den deutschen Kalisalzen aufnehmen kann. Diese Aufgabe ist insofern nicht ganz leicht zu lösen, weil der Kali-

¹³⁾ Metallurg. Chem. Eng. 13, 582 [1915].

¹⁴⁾ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1915, 112.

¹⁵⁾ von Feilitzen, Kali 7, 250 [1913].

¹⁶⁾ Robinson & Fry, Intern. Kongreß 1912 New York.

¹⁷⁾ Blank, Angew. Chem. 26, II, 434 [1913].

¹⁸⁾ Landwirtschaftl. Presse 41, 5 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 298 [1914].

¹⁹⁾ Eckel, Kali 6, 465 [1915].

gehalt der genannten Silicate praktisch über 10% kaum hinausgeht, und weil der Wert der vielleicht gewinnbaren Nebenerzeugnisse ein sehr geringer ist.

Es existieren wenigstens schon 60—80 Patente, welche den Aufschluß von Feldspat und ähnlichen Silikaten zum Gegenstande haben; der größte Teil dieser Verfahren ist aber von vornherein praktisch aussichtslos, namentlich dann, wenn nur das Kali nutzbar gemacht werden soll. Ein Teil der Vorschläge zielt deshalb darauf ab, auch die ausgelaugten Rückstände zur Gewinnung von Kieselsäure, Tonerde oder als Rohmaterial für die Glas- und Zementfabrikation nutzbar zu machen. Ein wirklicher Erfolg ist aber bisher bei fast allen Verfahren ausgeblieben.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden angestellt, um nachzuprüfen, wie weit nach den verschiedenen Vorschlägen der Aufschluß von Feldspat überhaupt praktisch möglich ist.

Der größte Teil dieser Versuche ist von dem einen von uns (D r a i s b a c h) schon vor längerer Zeit ausgeführt worden, und die Versuche waren schon vor dem Kriege abgeschlossen. Nachdem aber inzwischen in Amerika die Frage des Feldspataufschlusses immer lebhafter als wirkliche Lösung des Kaliproblems angepriesen und namentlich das Verfahren von C u s h m a n und G o g g e s h a l l, Aufschluß mit Kalk und Calciumchlorid, als die beste Lösung hingestellt wird, schien es wünschenswert, noch nachträglich dieses Aufschlußverfahren einer näheren Prüfung zu unterziehen. Im Zusammenhang hiermit wurde auch die Literatur über die wichtigsten Aufschließungsvorschläge gesammelt. Diese Zusammenstellung reicht bis in die neueste Zeit und dürfte die meisten der in Betracht kommenden Verfahren umfassen.

Nachstehend ist der Stoff in folgender Weise gegliedert:

1. Die Vorschläge zur Aufschließung von Feldspat,
2. die experimentellen Versuche,
3. die chemischen Vorgänge beim Aufschluß,
4. die Aussichten der vorgeschlagenen Kaligewinnungsverfahren für die Praxis.

I. Die Vorschläge zur Aufschließung des Feldspates in der Literatur.

Die erste Angabe über die Gewinnung von Kali aus Feldspat machte T i l g h m a n 1845, dann folgte in den 50iger und 60iger Jahren eine ganze Anzahl weiterer Vorschläge.

Man teilt am besten die vielen Vorschläge in mehrere große Gruppen. Die Verfahren beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben, auf die Aufschließung von Feldspat.

1. Aufschluß mit Mitteln, wie sie auch in der Natur bei der Kaolinisierung mitwirken.

D i e t r i c h 1858 (J. prakt. Chem. 74, 129 [1858]). Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Ammoniak usw. Resultate unbedeutend.

M e s c h t s c h e r s k y (Ber. 1883 Ref. 2083). Erhitzen mit Humussäure; Zersetzung sehr langsam, proportional der Zeit.

B l a c k m o r e (Amer. Pat. 772 206, 1904). Kohlensäure unter Druck von 35 Atm.

C u s h m a n und H u b b a r d (J. Am. Chem. Soc. 30, 779 [1908]). Wasser; Einwirkung hört bald auf. Wurden Zersetzungprodukte durch Abwaschen oder Elektrolyse entfernt, konnten bis 27% vom Kaligehalt ausgezogen werden.

C o a t e s (Amer. Pat. 947 795, 1910). Bakterien.

C a r p e n t e r (Amer. Pat. 959 841, 1910). Starke Erhitzung und plötzliche Abschreckung in kaltem Wasser, Zersetzung durch Säuren.

2. Aufschluß auf nassem Wege ohne Druck.

S p i l l e r 1882. Schwefelsäure (um Alaun herzustellen); P e m b e r t o n (Chem. News 47, 1206) zeigte, daß das Verfahren zu teuer sei.

A s c h a n (Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912]). Konzentrierte Schwefelsäure bringt bei 200—280° in 12 Stunden 23—26% des Kalis zum Aufschluß; Kalkmilch ohne Druck nur 1,58% der vorhandenen Menge.

R o g e r s (Metallurg. Chem. Eng. 13, 387 [1915]). Leucit kann mit Schwefelsäure, der ein wenig Salzsäure zugesetzt ist, vollständig aufgeschlossen werden; Kieselsäure bleibt in granulierter Form zurück.

G i b b s (Amer. Pat. 772 612 und 772 617, 1904). Flußsäure, darauf Schwefelsäure.

C u s h m a n (Amer. Pat. 851 922, 1907). Elektrolyse mit ganz schwacher Flußsäure.

M e s s e r s c h m i t t (D. R. P. 252 278) (Kali 1913. 130). Aufschluß mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen.

3. Aufschluß auf nassem Wege unter Druck.

B l a c k m o r e (Amer. Pat. 513 001, 1904). Calciumchlorid, Kalküberschuß, Wasser, 2 Stunden auf 1100° erhitzt.

L e v i (Franz. Pat. 344 246; Engl. Pat. 13 875, 1904). Leucit mit Ätzalkalien oder Kalkmilch unter Druck von 16 Atm.

P i v a (Franz. Pat. 351 338, 1905). Wie vorher, bei 25 Atm. Druck.

S w a y z e (Amer. Pat. 862 676, 1907). Feldspat und Kalilauge unter Druck.

P o h l (D. R. P. 195 133, 1908). Feuchter Kalk, hochgespannter Wasserdampf.

S c h ä c k e (D. R. P. 198 481, 1908). Überschuß von Ätzkalk, mit oder ohne Überdruck gekocht.

W i t t u n d J e b s e n (Norw. Pat. 20 306, 1908; Chem.-Ztg. 34, 549 [1910]). Gleiche Teile Ätzkalk in Form von Kalkmilch 8—10 Stunden bei 200°.

G i b b s (Amer. Pat. 910 662, 1909). Feldspat mit Ätzkalk unter 10 Atm. Druck.

A s c h a n (Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912]). Kalkmilch schloß in 10 Stunden bei 150—180° nur 14—17%, bei 225° 21,9% des Kaligehaltes auf.

M e s s e r s c h m i t t (D. R. P. 261 099, 1911; Angew. Chem. 26, II, 411 [1913]). Kalk und Calciumnitrat, 1000 t Phonolith sollen etwa 180 t Kaliumnitrat und etwa 220 t Natriumnitrat geben.

H a m b l o c h u n d G e l l é r i (D. R. P. 247 496, 1912; Angew. Chem. 25, 1402 [1912]). Hochgespannte Ammoncarbonatdämpfe von 10 bis 12 Atm.

4. Aufschluß auf trockenem Wege mit Hydroxyden oder Carbonaten.

T i l g h m a n 1847, N e w t o n 1856. Mit Kalk oder Soda oder beiden.

W a r d (Jahresber. d. Chem. 1858, 647). Feldspat, Flußspat und Calciumcarbonat im Flammofen.

W a r d u n d W y n a n t (Jahresber. d. Chem. 1863, 742). 100 Teile Feldspat, 264 Teile Calciumcarbonat, Calciumhydroxyd und Flußspat bei 900°; es sollen 88% des Kalis ausgezogen worden sein.

D u l l o (Gewerbeztg. 1865). Wie W a r d u n d W y n a n t; Sinterung genügt nicht, es ist völlige Schmelzung notwendig.

G i n d r e (J. Agricult. part. 1865, II, 308). Glühen mit Kalk.

L a k e (Eng. Pat. 17 985, 1904). Leucit mit Ätnatron oder Soda und Kalk.

S o c. R o m a n a S o l f a t i (Franz. Pat. 352 275, 1905). Leucit mit Ätnatron oder Soda und Kalk erhitzt, mit Dampf gelaugt.

C u s h m a n u n d H u b b a r d (J. Am. Chem. Soc. 30, 779 [1908]). Feldspat mit Pottasche geschmolzen; beim Auslaugen bleibt Natriumaluminiumorthosilicat (Natrolith) zurück.

M e s s e r s c h m i t t u n d R h e n a n i a (D. R. P. 272 916, 1912; Angew. Chem. 27, II, 317 [1914]). 50 Feldspat, 50 Phonolith, 370 Kalkstein, geglüht, gelaugt, Rückstand auf Zement verarbeitet.

M e s s e r s c h m i t t u n d R h e n a n i a (D. R. P. 272 133, 1912; Angew. Chem. 27, II, 298 [1914]). Feldspat mit Kalk oder Kalkstein geglüht, Glühmasse mit Calciumnitratlösung befeuchtet, gibt Masse für Düngezwecke.

M e s s e r s c h m i t t u n d R h e n a n i a (D. R. P. 264 900, 1912; Angew. Chem. 26, II, 627 [1913]). Glühen mit Kalk, Auslaugen mit Dampf oder im Autoklaven.

Gelléni (Amer. Pat. 1 058 686, 1913). Brennen mit Kalk oder Alkalicarbonat, dann Behandeln im geschlossenen Gefäß mit Ammoniakdampf.

Eyer (D. R. P. 262 865, 1913). Aufschluß mit Kalk, ausgelaugte Rückstände für Wasserreinigung.

Lewis und Schrader (Amer. Pat. 1 125 007, 1914). 1 Feldspat und 1,7 Kalkstein bis zum Schmelzen erhitzt, rasch abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt.

Rogers (Metallurg. Chem. Eng. 13, 287 [1915]). Leucit und Kalk im Zementofen gebrannt, Alkali und Tonerde ausgelaugt; es sollen je nach der Temperatur 75—80% des Kalis gewinnbar sein.

Coolbaugh und Quinney (Amer. Pat. 1 125 007). Feldspat und gelöschter Kalk erhitzt bis zum Schmelzen, dann rasch abgekühlt.

5. Aufschluß auf trockenem Wege mit Chloriden.

a) Mit Natriumchlorid.

Rhodin (Amer. Pat. 641 406, 1900). 1 Feldspat, 1 Kalk, 0,2 Kochsalz auf helle Gelbgut erhitzt, Masse direkt als Düngemittel oder mit Säure extrahiert.

Newton (J. Soc. Chem. Ind. 20, 439 [1901]). 100 Feldspat, 35 gebrannter Kalk, 40 Kochsalz, 1 Stunde auf 900° erhitzt; 80—90% des Kalis soll in lösliche Form übergehen. Das Verfahren wurde in England und Schweden in größerem Maßstabe versucht.

Rhodin (D. R. P. 125 490, 1900). 10 Feldspat, 4 Kalk oder äquivalente Menge Kalkstein, 4 Kochsalz, bei 750—950° 2—4 Stunden geglüht; Masse darf nicht schmelzen. Mit Kalk allein 0,55% K₂O von 9% K₂O löslich geworden; mit Kochsalz allein 3,72% von 9% K₂O löslich geworden; mit Kalk und Kochsalz 7,27% von 9% K₂O löslich geworden.

A schan (Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912]). Feldspat, Kochsalz und Kalk (genau wie Rhodin) 1 Stunde bei 900—1000° geglüht gab 77%, in 2 Stunden bis 81% Aufschluß (bei größeren Mengen nur 37,6%).

Bassett (Amer. Pat. 1 072 686, 1913). Feldspat und $\frac{1}{2}$ Teil Kochsalz 1—2 Stunden auf 800—900° erhitzt, mit Wasser ausgelaugt.

Bassett (Amer. Pat. 1 095 306, 1914). 5 Feldspat, 3 Soda, 2 Kochsalz, Rotglut. Aluminat und Kaliumchlorid ausgelaugt. Die Davison Chemical Co. in Baltimore hat eine Zeitlang nach Bassetts Verfahren gearbeitet. Es wird wenig Kali, aber viel Salzsäure erzeugt; das Kali war nicht konkurrenzfähig (Angew. Chem. 28, III, 280 [1915].)

Mc Kee (Amer. Pat. 869 011, 1907). Glimmer, Kalk, Kochsalz und Kohle.

b) Mit Calciumchlorid.

Cushman und Goggesshall (Cushman, Amer. Pat. 987 436, 1911; Goggesshall, Amer. Pat. 987 554; Chem. Eng. 1913, 224; Metallurg. Chem. Eng. 13, 99 [1915]). Älteres Verfahren: Feldspat mit Calciumchlorid gebrannt, Masse direkt als Düngemittel verwendet. Erzeugnis hatte (aus Feldspat mit 10% K₂O) 4,5% K₂O (entsprechend 7,1% KCl) und 16% freien Kalk (Chem.-Ztg. 9, Chem. Rep. 62 [1915]). — Neueres Verfahren: Feldspat mit 20% gebranntem Kalk vermischt, auf Transportband mit 15,4% Calciumchlorid (in 40%iger Lösung) befeuchtet, in Drehofen gebrannt, Brennprodukt ausgelaugt, Lauge eingedampft. Es sollen 83% des Kalis auslaugbar sein (Metallurg. Chem. Eng. 13, 99 [1915]).

Roß (Metallurg. Chem. Eng. 10, 731 [1912]) fand bei Versuch mit 1 Feldspat, 1 Kalk und 0,25 Calciumchlorid nur 60% des Kalis aufgeschlossen; nur bei sehr großer Steigerung der Zusätze auf 1 Calciumchlorid und 2 bis 3 Kalk war bei 1050° völliger Aufschluß zu erzielen. Verfahren ist im Großen nicht rentabel, Kali trägt nicht die Verarbeitungskosten.

A schan (Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912]) hält ebenfalls großen Überschuß an Calcium für nötig.

VanderLeeden (D. R. P. 281 006, 1914; Angew. Chem. 28, II, 21 [1915]). Man soll mit weniger als der dem Alkaligehalte äquivalenten Menge Calciumchlorid auskommen, wenn man ein Reduktionsmittel, z. B. Kohle, zusetzt.

A schan (Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912]). 1 Feldspat mit 2—5 Calciumchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, soll 90—100% Aufschluß geben (mit größeren Mengen Substanz wurden 48,67% erhalten).

Witt & Jebsen (Norw. Pat. 20 306, 1908; Chem.-Ztg. 34, 569 [1910]). 60 Feldspat, 50—70 Ätzkalk oder 90—120 Kalkstein mit 30 Calciumchlorid auf Rotglut erhitzt, mit Wasser Kaliumchlorid und Calciumchlorid ausgelaugt.

c) Mit Magnesiumchlorid.

Bambach & Co. (D. R. P. 284 162, 1913; Angew. Chem. 28, II, 285 [1915]). Feldspat oder Phonolith usw. im Drehrohrofen mit Kaliendlauge (Magnesiumchlorid) gebrannt, direkt als Düngemittel gebraucht; oder Feldspat, Endlauge und Kalkverbindungen (CaO, CaCO₃, oder Ca(NO₃)₂) erhitzt.

Kaliwerke Großherzog von Sachsen & Hepke (D. R. P. 286 187; Angew. Chem. 28, II, 48 [1915] und 29, II, 142 [1916]). Erhitzen einer Mischung von fein gepulvertem Feldspat mit getrocknetem Magnesiumoxychlorid auf mäßige Rotglut im Drehrohrofen, wobei das Reaktionsprodukt nicht schmilzt. Direkte Verwendung als streufähiger Dünger. Magnesiumoxychlorid gibt schon bei 180 bis 200° Salzsäure ab, die aufschließend wirkt.

6. Aufschluß auf trockenem Wege mit Sulfaten.

Thompson (Amer. Pat. 995 105, 1911). 5 Feldspat, 5 Natriumbisulfat und 1,8 Kochsalz 1—2 Stunden auf Hellrotglut erhitzt; es sollen 80—90% Kali ausgebracht werden. Die Spar Chemical Co. soll in einer Anlage an der Curtis Bay nach diesem Verfahren gearbeitet haben; ist natürlich zu teuer.

Hart (J. Ind. Eng. Chem. 4, 827 [1912]). Amer. Pat. 997 761, 1911; Angew. Chem. 26, II, 494 [1913]. Feldspat, Bariumsulfat und Kohle, Schmelze in geschlossenem Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.

Hart (Amer. Pat. 1 062 278, 1913). Feldspat, Natriumsulfat und Kohle, glasige Schmelze durch Schwefelsäure zersetzt.

Bassett & Spar Chemical Co. (Amer. Pat. 1 091 034, 1914). Feldspat, Natriumsulfat, Kochsalz und Kohle mehrere Stunden auf Hellrotglut erhitzt.

Morse & Sargent (Amer. Pat. 1 041 327, 1912; Eng. & Min. Journ. 94, 1219 [1912]). Glühen mit Gips bei 1000°, bei 600° mit Kochsalz oder Calciumchlorid weiter gebrannt, gebrannt, ausgelaugt, Rückstand für Zement.

Hambloch & Gelléni (D. R. P. 258 702, 1912; Angew. Chem. 26, II, 285 [1913]). Feldspat, Kalkstein und ein Sulfat erhitzt, nachher Behandlung mit hochgespannter Kohlensäure.

Quinney (Chem. Eng. 21, 171 [1915]). 1 Feldspat + 1 Gips 1 Stunde hohe Temperatur 19% Ausbringung; 1 Feldspat + 2 Gips 1 Stunde hohe Temperatur 27,4% Ausbringung; 1 Feldspat + 8 Gips 1 Stunde hohe Temperatur 98% Ausbringung; Feldspat, Flußspat und Schwefelsäure, 37% Ausbringung.

Rogers (Metallurg. Chem. Eng. 13, 387 [1915]). Leucit mit Kalk und Gips gebrannt, alles Kali soll in Sulfat übergehen.

P. & M. Radmann (D. R. P. 287 600; Chem.-Ztg. 39, Rep. 406 [1915]). 1 Feldspat mit $\frac{1}{4}$ bis 1 Gips und 3 Kalkstein bei 1100—1250° gebrannt.

7. Aufschluß auf trockenem Wege in anderer Weise.

Bickell (Amer. Pat. 16 111, 1856). 1 Feldspat, 0,5 Kalkphosphat, 3 bis 4 Kalk, 2 Stunden Hellrotglut, mit Wasser ausgelaugt oder Masse als Dünger.

Ross (Metallurg. Chem. Eng. 10, 731 [1912]) erhitzte 1 Feldspat, 0,5 Kalkphosphat und 3 Kalk, 2 Stunden auf

1000°, es wurden nur 20% vom Kali aufgeschlossen, der Aufschluß ohne Kalkphosphat ergab ebenso viel. Bei 1400° war alles Kali verflüchtigt.

N. N. (Chem. Eng. 21, 214 [1915]). Feldspat, Kochsalz und Kalkphosphat geblüht.

K a y s e r - C o w l e s (Chem. Ind. 1915, 60). Feldspat und Kalkphosphat (1 Mol. Ca auf 1 Mol. SiO_2) bei 1000° gesintert, mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) gelaugt; in Lösung gehen Kalialaun und Orthophosphorsäure, im Rückstand bleibt Dicalciumsilicat.

Quinney (Chem. Eng. 21, 171 [1915]). 1 Feldspat mit 2,24 Kalkphosphat erhitzt und mit Schwefelsäure gelaugt, gab nur 22% Aufschluß.

P e a c o c k (Amer. Pat. 1 129 224 und 1 129 505, 1915). Feldspat oder Leucit mit Kohle bei 1600 bis 2000° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, dann im Autoklaven bei 4–5 Atm. mit Dampf behandelt oder nur mit erhitztem Dampf. Es entsteht Kaliumcarbonat, Tonerde, Ammoniak und Kohlensäure.

R o s s (J. Ind. Chem. 5, 725 [1913]). 4 Feldspat, 2 Kohle, 4,3 Kalkcarbonat oder Ätzkalk in trockenem Stickstoff erhitzt.

	Kali verflüchtigt	Stickstoffbindung in Proz. des Feldspats	des Al.
1 Std. 1200°	55,7	1,27	12,2
2 „ 1200°	68,9	1,37	12,9
4 „ 1200°	83,0	1,68	16,1
1 „ 1400°	100	6,10	58,5
2 „ 1400°	100	7,44	71,5

8. Aufschluß durch sehr hohes Erhitzen mit gleichzeitiger Verflüchtigung des Kalis.

S w a y z e (Amer. Pat. 789 074, 1905). Flußspat, Gips und Kohle. Kali wird als Sulfat verflüchtigt.

S p e n c e r & E c k e l (Amer. Pat. 912 266, 1909). Grünsand und Kalk im Zementdrehrohrofen erhitzt, bis die Masse sintert. Kali verflüchtigt.

E c k e l (Amer. Pat. 1 011 172/73, 1911). Wie vorher, aber ohne daß die Masse sintert.

J u n g n e r (D. R. P. 283 955, 1912; Schwed. Pat. 25 427, 1912; Engl. Pat. 26 497, 1912; Chem. Ind. 38, 275 [1915]; Angew. Chem. 28, I, 217 [1915]). Feldspat und Kalk in Wasserdampf oder Kohlensäure enthaltender Atmosphäre bei 1100–1200° geblüht, Kali verflüchtigt und als Hydroxyd oder Carbonat aufgefangen. Um guten Zement zu erhalten, brennt man bei 1350–1400°.

J u n g n e r (Sten & Cement 1914; Chem.-Ztg. 38, 63 [1915]). 1 Feldspat und 3 Kalkcarbonat [$\text{CaO} : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 : 1$]. Bei 1400 bis 1450° alles Kali ausgetrieben, im Zement bleibt nur 0,05%.

R o s s (J. Ind. Eng. Chem. 5, 725 [1913]). Vgl. vorher, am Schluß von Abschnitt 7.

S c h n e i d e r (D. R. P. 268 865, 1912; Angew. Chem. 27, II, 124 [1914]). Beim Hochofenprozesse sollen kalireiche Erze oder Zuschläge verwendet werden, deren Kaligehalt durch den Wind weggeführt wird. Flugstaub direkt als Düngemittel.

L i n d b l a d (D. R. P. 266 787, 1912; Angew. Chem. 26, II, 735 [1913]). Engl. Pat. 23 898, 1912; Stahl u. Eisen 33, 69 [1913]). Feldspat, Eisen, Eisenerz oder Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Wird nur $\frac{1}{3}$ der Kieselsäure reduziert, so bildet sich neben Ferrosilicium eine leucitartige Verbindung, die leicht verwittert und als Düngemittel dienen soll. Dieses Nebenprodukt wird vom Erfinder (Min. Journ. 1912, 1265) als ein im Humusboden lösliches Kaliumsilicat „Elektrokali“ bezeichnet, welches durchschnittlich 11% Kali enthalten soll. P. C l a s o n hat die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens angezweifelt.

B r o w n (Amer. Pat. 1 123 841, 1915). Feldspat, Calciumchlorid (soviel Cl, um K in KCl zu verwandeln) und Calciumcarbonat (40–55% Ca im Gemisch) bei 1300° geblüht. Oder 100 Kalk und 170 Feldspat bei 1300° geblüht.

M a r r e (Rev. Chim. pure et appl. 17, 193 [1914]). Feldspat mit 3 bis 4 Kalk oder besser Calciumchlorid auf 1400° erhitzt. Nicht alles Kali war flüchtig.

S c h n e i d e r, Engl. Pat. 4403/1913; Kali 7, 450 [1913]). Schmelzen des Silicates mit Koks bei Weißglut und Herausblasen des Kalis durch Gase.

S c h o t t (D. R. P. 291 040; Angew. Chem. 29, II, 229 [1916]). Chem.-Ztg. Rep. 39, 183 [1916].) Aus den aus Portlandzement-Brennöfen abziehenden Gasen sollen nach der Abkühlung und Beseitigung des groben Staubes durch Filtration Kali- und Ammonsalze gewonnen werden, die als Düngemittel verwertet werden sollen.

N e w b e r y & M o r r e n (Amer. Pat. 1 121 532; Chem.-Ztg. 39, Rep. 183 [1916].) Beim Brennen von Zement werden Alkalien flüchtig; der Flugstaub wird mit Wasser gelaugt, die Lösung durch Feuergase im Gegenstrom eingedampft.

II. Experimentelle Versuche.

Eine große Anzahl der vorgenannten Vorschläge ist von Hause aus unwirtschaftlich und praktisch aussichtslos, da der Aufschluß mehr kostet, als der Wert des zu gewinnenden Kalis beträgt, selbst wenn letzteres wirklich quantitativ aufgeschlossen werden könnte. Aber gerade über den letzten Punkt weichen die Angaben der Erfinder und die der wenigen Nachprüfer stark voneinander ab. Es erwies sich deshalb als nötig, durch eigene Versuche festzustellen, wieviel Kali bei den hauptsächlichsten Aufschlußmethoden in wasserlösliche Form gebracht werden kann.

Es wurden ausgeführt:

A. Aufschlußversuche im Autoklaven.

B. Aufschlußversuche auf trockenem Wege durch Erhitzen.

C. Aufschlußversuche bei sehr hoher Temperatur mit Verflüchtigung des Kalis.

Als Rohmaterial für die Versuche diente ein norwegischer Feldspat mit 10,1% K_2O .

A. Aufschluß im Autoklaven.

Der Autoklav war bis zu 12 Atm.-Druck verwendbar. In einem Porzellanbecher wurden in der Regel 5 g Kalk gelöst und dieser mit 5 g Substanz innig vermischt, dann etwas Wasser in den Becher gegeben, und die Versuche bei 3, 6, 9 und 12 Atm. Druck bei 3, 6, 9 und 12 stündiger Dauer ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Porzellanbeckers fein zerrieben in einen 500 ccm Kolben gespült. Nach gutem Durchschütteln wurden 50 ccm entnommen, durch Einleiten von Kohlensäure der Kalk entfernt und im Filtrat das Kali nach der Perchlormethode bestimmt.

a) Versuche mit Kalk.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	Zeit Std.	Druck Atm.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasser- lösli. %
1	5,3564	5,0	3	3	0,060	3,76
2	5,0267	5,0	6	3	0,090	6,0
3	5,0137	5,0	9	3	0,122	8,2
4	5,3383	5,0	3	6	0,113	7,2
5	5,2651	5,0	6	6	0,196	12,5
6	5,2110	5,0	9	6	0,355	23,0
7	5,2477	5,0	3	9	0,110	7,0
8	5,0952	5,0	3	12	0,123	8,1
9	5,3382	5,0	6	12	0,287	18,0
10	5,3852	5,0	9	12	0,275	17,2
11	5,2821	5,0	12	12	0,431	27,4

Die Versuche zeigen, daß das Silicat mit steigendem Druck und damit auch mit steigender Temperatur mehr und mehr aufgeschlossen wird. Bei kurzer Zeitdauer (Versuch 1, 4, 7, 8) ist die Steigerung allerdings nur eine sehr geringe (3,8 bis 8,1%). Die Ausbeute wächst aber mit der Dauer des Versuches; das zeigen die Versuche 4, 5, 6, bei 6 Atm. (7,2–23,0% Ausbeute) und namentlich die Versuche 8 bis 11, wo die Ausbeute bei 12 Atm. Druck von 3 bis zu 12 Stunden Dauer von 8,1% auf 27,4% steigt. Der Aufschluß mit Ätzkalk allein ist aber auch bei 12 stündiger Dauer und 12 Atm. Druck (Nr. 11) noch sehr unvollkommen.

Mit diesen Befunden stimmen die Untersuchungen Aschans²⁰⁾ vollkommen überein. Derselbe fand, daß mit Kalkmilch ohne Druck nur 1,58% der vorhandenen Kalimengen aufgeschlossen werden konnten, in 10stündiger Erhitzung bei 150—180° (5—9 Atm.) nur 14—17%, bei 225° (25 Atm.) 21,9 und 21,3%.

b) Versuche mit Kalk und Kochsalz.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	NaCl g	Zeit Std.	Druck Atm.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	4,6903	5	5	3	6	0,242	17,5
2	4,9963	5	5	3	12	0,435	29,3
3	5,2408	5	5	6	12	0,800	51,5
4	5,1440	5	5	9	12	0,868	57,5
5	5,1680	5	10	3	6	0,279	18,1
6	4,4902	5	2	3	6	0,185	13,9

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß der Aufschluß unter Zusatz von Kochsalz weit bessere Ergebnisse liefert als derjenige mit Ätzkalk allein. Die Versuche 2, 3, 4 zeigen, daß bei 12 Atm. Druck in 9 Stunden 57,5% des Kalis aufgeschlossen wurden, also mehr als die Hälfte, während die Kalkversuche nur $\frac{1}{4}$ des Kalis aufgeschlossen. Der Versuch 6, vergleichbar mit Nr. 1, zeigt, daß der Kochsalzgehalt durchaus nicht so hoch zu sein braucht, wie in den ersten Versuchen. Im Gegenteil eine übergroße Menge von Kochsalz (Versuch 5) ist fast ganz ohne Nutzen.

c) Versuche mit Kalk und Ätznatron.

Tabelle 3.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	NaOH g	Zeit Std.	Druck Atm.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	4,4255	5	2	3	6	0,494	37,4
2	5,1556	5	2	3	12	0,793	52,0
3	5,3514	5	2	6	12	0,826	52,0

Der Aufschluß unter Zusatz von Ätznatron ist, wie die Zahlen zeigen, auch bei kurzer Dauer und geringem Druck schon etwa doppelt so groß wie beim Aufschluß mit Kalk und Kochsalz und viel größer wie mit Kalk allein. Bei 12 Atm. Druck wurden schon in 3 Stunden 52% des vorhandenen Kalis aufgeschlossen. Bei der graphischen Aufzeichnung gewinnt es den Anschein, als ob der Aufschluß bei etwa 9 Stunden Dauer sein Maximum erreichte.

d) Versuche mit Kalk und Calciumchlorid.

Tabelle 4.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	CaCl ₂ g	Zeit Std.	Druck Atm.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	5,0211	5	5	3	6	0,384	28,5
2	4,9704	5	5	3	12	0,643	43,5
3	5,3589	5	5	6	12	0,586	36,4
4	5,4550	5	5	9	12	0,571	35,1
5	6,1202	6	5	3	12	0,823	45,0
6	6,0510	6	5	6	12	0,626	35,0
7	5,1877	5	5	1½	12	0,633	41,0
8	4,9568	5	5	4½	12	0,600	41,0
9	5,6339	0	10	3	6	0,025	1,49

Die Versuche mit Calciumchlorid zeigen gegenüber den Versuchen mit Kalk und Kochsalz das eigentümliche Verhalten, daß sie in kürzerer Zeit einen besseren Aufschluß ergeben. So wurde bei 12 Atm. Druck schon in 1½ Stunden eine Ausbeute von 41% erzielt. Merkwürdig dagegen ist, daß bei längerer Dauer die Ausbeute kaum zunahm, ja sogar wieder etwas herunterging. In 3 Stunden wurden nämlich nur 45%, in 4½ Stunden 41% und in 6 und 9 Stunden nur 36,4 und 35,1% Aufschluß erreicht.

Sehr interessant ist der Versuch 9 mit Calciumchlorid allein, ohne Kalk. Trotz des großen Calciumchloridüberschusses wurde nur 1,49% Kali in lösliche Form überführt; der Zusatz der Base ist also für einen guten Aufschluß von großer Wichtigkeit.

²⁰⁾ Z. anorg. Chem. 74, 55 [1912].

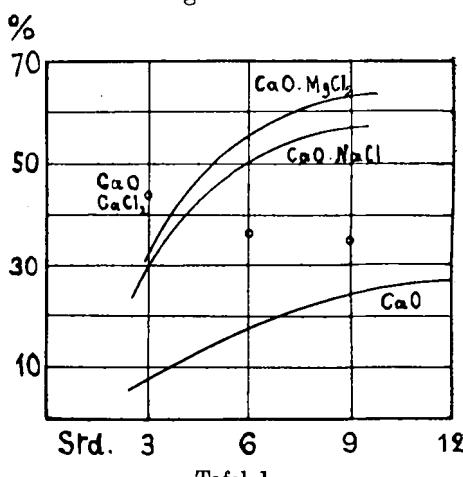
e) Versuche mit Kalk und Magnesiumchlorid.

Tabelle 5.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	MgCl ₂ g	Zeit Std.	Druck Atm.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	5,5679	5	5	3	6	0,428	25,9
2	5,2616	5	5	3	12	0,500	32,0
3	5,2672	5	5	6	12	0,27	46,0
4	5,3406	5	5	9	12	1,014	63,9
5	5,1013	5	5	12	12	0,892	59,0
6	3,2734	0	—	3	12	0,097	9,5
7	3,4071	—	—	3	12	0,103	4,0

Die Versuche Nr. 4 und 5 zeigen, daß mit Zusatz von Magnesiumchlorid die besten Aufschlüsse von sämtlichen Versuchen unter Druck erreicht wurden; auch die Versuche Nr. 1—4 zeigen ein ganz normales Steigen. Mit 9 Stunden scheint offenbar das Maximum erreicht zu sein. Bei dem Versuch Nr. 6 wurde kein Kalk verwandt, sondern die Substanz wurde mit einer gesättigten Lösung von Magnesiumchlorid erhitzt, die Ausbeute war aber schlecht. In ähnlicher Weise wurde bei Versuch Nr. 7 eine 16%ige Magnesiumchloridlösung benutzt, die mit Kalkhydrat gesättigt war; hierbei war die Ausbeute noch schlechter. Die letzten beiden Versuche zeigen, daß ein Überschuß an Basen unbedingt erforderlich ist.

Tafel 1 gibt in graphischer Darstellung eine Zusammenstellung der Aufschlußergebnisse im Autoklaven mit den



verschiedenen Aufschlußmitteln bei 12 Atm. Druck und 3, 6, 9 und 12stündiger Aufschließung.

Überblickt man die Ergebnisse der mit verschiedenen Mitteln versuchten Aufschlüsse im Autoklaven, so sieht man, daß auch bei 12 Atm. Druck und 9 bis 12stündiger Dauer kaum mehr als 60% des Kalis im Feldspat in wasserlösliche Form übergeführt werden können. Der Aufschluß im Autoklaven dürfte also, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, die sich bei einer technischen Durchführung einstellen würden, für praktische Zwecke nicht recht brauchbar sein.

B. Aufschluß bei höherer Temperatur ohne Druck.

Im folgenden Teile wurde Feldspat unter Zusatz von Kalk und Natriumchlorid oder Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid bei höheren Temperaturgraden unter gewöhnlichem Druck aufzuschließen versucht. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß der Druck im Autoklaven als solcher ziemlich unwirksam ist und sich nur als Temperatursteigerung geltend macht.

Die nachstehenden Versuche wurden in einem Heraeus-Ofen ausgeführt, wobei die Substanz in einem Eisenschiffchen im Erhitzungsrohr (Eisen oder Porzellan) untergebracht war. Durch das Rohr strich ein Strom feuchter Luft bzw. Wasserdampf. Die Temperatur im Rohre wurde mit einem Pyrometer in der Nähe des Schiffchens festgestellt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Schiffchen herausgenommen, sein Inhalt fein zerstoßen und quantitativ in einen 500 ccm-Meßkolben gespült. Hieraus wurde eine bestimmte Menge

entnommen, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure ausgefällt, Kieselsäure abgeschieden und in 50 ccm des Filtrates das Kali nach der Perchlormethode bestimmt.

Es wurden einige Reihen von Versuchen mit Zusatz von Kalk und Kochsalz oder Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid durchgeführt, deren Ergebnisse in nachstehenden Tabellen eingetragen sind.

Das Erhitzen von Feldspat mit Kalk allein zum Zwecke des Aufschlusses ist sehr unwirksam. R h o d i n erhielt 10 Teile Feldspat und 4 Teile Kalk 2 bis 4 Stunden lang auf 750—790°; dabei konnten aus dem 9% Kali enthaltenden Feldspat nur 0,55% Kali in lösliche Form übergeführt werden, d. i. ein Aufschluß von 6,1% des vorhandenen Kalis. Auch R o ß erzielte ähnliche Ergebnisse; er erhielt einen Teil Feldspat und 3 Teile Kalkstein 2 Stunden lang bis auf 1000°, wobei höchstens 20% des vorhandenen Kalis aufgeschlossen werden konnten. Bei noch höherer Temperatur wurden die Resultate allerdings besser, bei 1400° jedoch war alles Kali bis auf 0,2% verflüchtigt.

Da nach diesen Versuchen der Aufschluß mit Kalk allein, genau wie bei den Versuchen im Autoklaven, auf trockenem Wege bis zu Temperaturen von 1000° unbefriedigend ist, so wurden hierüber keine weiteren Versuche mehr angestellt, sondern es wurde gleich mit Zusatz von Chloriden gearbeitet.

Da durch einige Versuche, die später angegeben sind, gefunden wurde, daß die Ausbeuten durchweg höher sind, wenn die Masse nicht vollständig trocken gehalten wird, sondern wenn, wie das auch bei technischen Versuchen im Drehofen der Fall ist, wasser dampfhaltige Gase während der Erhitzung über die Masse streichen, so wurde auch bei den nachstehend besprochenen Versuchen während der Versuchsdauer ein Strom feuchter Luft über das Schiffchen hinweg geführt.

a) Versuche mit Kalk und Kochsalz.

Tabelle 6.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	NaCl g	Zeit Std.	Temp. °C.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	3,3362	3	3	3	550	0,620	6,2
2	3,7281	3	3	3	650	0,202	18,2
3	3,0000	3	3	3	750	0,2484	24,6
4	3,5771	3	3	3	850	0,194	18,3

Die vier Versuche geben wie ersichtlich bei Temperaturen von 550—850° nur sehr schlechte Ausbeutezahlen (im Höchstfalle 24,6%). Kochsalz und Kalk sind also keine sehr geeigneten Aufschlußmittel.

R h o d i n erhielt eine Mischung von 10 Teilen Feldspat, 4 Teilen Kalk und 4 Teilen Kochsalz 2 Stunden auf 750—790°; er will dabei 80,8% des Kalis aufgeschlossen haben, während mit Kochsalz allein ohne Kalk nur die Hälfte, nämlich 41,3% aufgeschlossen werden konnten. A s c h a n wiederholte diese Versuche, benutzte aber eine noch höhere Temperatur, nämlich 900—1000°; er konnte, wenn er nur mit 1 g des Gemisches arbeitete, in 1 Stunde 46 bzw. 77%, in 2 Stunden sogar 81,5% des Kalis aufschließen; wenn er aber den Versuch mit 10 g Substanz durchführte, sank der Aufschluß auf 37,6%.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Kalk und Magnesiumchlorid ausgeführt.

b) Versuche mit Kalk und Magnesiumchlorid.

Tabelle 7.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	MgCl ₂ g	Zeit Std.	Temp. °C.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	3,8026	3	3	3	250	0,023	2,04
2	3,8873	3	3	3	450	0,070	6,5
3	3,0421	3	3	3	550	0,413	46,0
4	4,0954	4	3	3	650	0,611	50,0
5	3,4059	3	3	3	750	0,409	40,5
6	3,6226	3	3	3	850	0,013	0,49
7	3,5780	3	3	6	550	0,590	55,5
8	3,0889	3	3	6	650	0,534	58,1
9	3,4263	3	3	5	850	0,204	20,0
10	3,6677	3	3	3	650	0,402	36,9

Die Versuche zeigen zunächst im allgemeinen, daß die Ausbeuten wesentlich bessere sind wie beim Aufschluß mit Kalk und Kochsalz. Die ersten Versuche lassen erkennen, daß der Aufschluß erst eigentlich über 500° beginnt. Die Höchstwerte der Aufschließung wurden schon bei 650°, nämlich 58%, erhalten, während bei höherer Temperatur die Werte wieder kleiner wurden, eine Erscheinung, die sowohl bei 3stündigem, wie bei 6stündigem Erhitzung zutage trat. Wenn sich bei 850° in beiden Fällen nachher weniger Kali in Lösung befand wie bei 650°, so muß eine Verflüchtigung von Kaliumchlorid den anscheinend schlechten Aufschluß verursacht haben.

Der letzte Versuch Nr. 10 ist ohne Zutritt von Wasser oder Dampf durchgeführt worden; die Substanz wurde trocken mit Kalk und Magnesiumchlorid gemischt, die Ausbeute an Kali war um 13% niedriger als bei den gleichen Versuchen Nr. 4 und Nr. 8 bei derselben Temperatur, bei denen Wasserdampf mitwirkte. Die Befeuchtung (die übrigens auch bei sog. trockenen Magnesiumchlorid nicht ganz ausgeschlossen werden kann) wirkt zweifellos fördernd auf den Aufschließungsvorgang.

Magnesiumchlorid ist erst in letzter Zeit in zwei deutschen Patenten als Aufschlußmittel für das Kali in Feldspäten vorgeschlagen worden, nachdem unsere Versuche schon abgeschlossen waren. Für die technischen Zwecke ist dabei in dem einen Falle Kalk und Kaliendlauge, in dem anderen Falle trockenes Magnesiumoxychlorid als Aufschlußmittel in Vorschlag gebracht worden.

Hierbei sei auch noch auf zwei andere Versuche hingewiesen. Wenn man sich fragt, auf welche Weise der Aufschluß bei den meisten dieser Verfahren zustande kommt, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß nur abgespaltene Salzsäure das Aufschließungsmittel sein kann. Die bisherigen Versuche haben nämlich schon gezeigt: Kalk allein schließt bis zu mäßiger Rotglut fast gar nicht auf, Kochsalz wirkt nicht viel besser, dagegen wirken Kalk und Kochsalz zusammen energischer als einer dieser Bestandteile für sich allein; Kalk und Magnesiumchlorid wirken nun noch kräftiger als Kalk und Kochsalz. Zur weiteren Erprobung der Stichhaltigkeit dieser Annahme wurde ein Aufschluß gemacht, wobei Salzsäure allein zur Einwirkung kam und ein solcher, wo die Salzsäure auf den mit Kalk vermischten Feldspat einwirken konnte.

(Schluß folgt.)

Vierteljahresbericht über neue Arzneimittel.

Im Auftrage der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie des Vereins deutscher Chemiker erstattet von

J. MESSNER.

(Eingeg. 12.7. 1916.)

Der Krieg hat aus der Not eine Tugend gemacht und die Ersatzprodukte in den Vordergrund des Interesses gerückt. So ist auch auf den Gebieten der Pharmazie und Kosmetik bei dem allgemeinen Mangel an Fetten und Ölen ein Bedürfnis nach Ersatzpräparaten von Seifen und Salbengrundlagen entstanden. Was der Markt zurzeit schon in dieser Beziehung bietet, dürfte zum größten Teile nach dem Kriege wieder verschwinden, wenn geordnete Verhältnisse Platz gegriffen haben werden; es wird sehr wahrscheinlich aber auch manches Präparat seinen Platz behaupten und mit den alten bewährten Produkten in Konkurrenz bleiben. An dieser Stelle sollen nur einige wichtige Ersatzprodukte Erwähnung finden, die ein spezielles Interesse in der Therapie beanspruchen können, wie die Ersatzmittel für Glycerin und Seife.

Für das Glycerin scheint in der Tat ein Präparat gefunden zu sein, das diesen so wertvollen Stoff weitgehend zu ersetzen imstande ist. Wie aus einer Reihe von Mitteilungen in medizinischen Fachzeitschriften des letzten Vierteljahres¹⁾ hervorgeht, liegen im „P e r g l y c e r i n“ und

¹⁾ Wechselmann, D. Med. Wochenschr. 42, 517 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 332 [1916]; Joseph, Berl. Klin. Wochenschrift 53, 481 [1916]; Orth, ebenda 482; Bickel, ebenda 495; Albu, ebenda 496; Posner, ebenda 577; Saalfeld, Münch. Med. Wochenschr. 63, 810 [1916]; Boas, D. Med. Wochenschr. 42, 661 [1916].

gesprochenen Phenolcharakter zeigt, verhält sich das letztere in dieser Hinsicht völlig abweichend. Es handelt sich hier um ein Kondensationsprodukt der Naphtalin- β -sulfosäure mit Formaldehyd, bei dem natürlich die phenolischen Hydroxylgruppen fehlen. Dagegen fanden wir, daß beim Behandeln solcher Lösungen mit Oxydationsmitteln ein dem Neradol D ähnlicher Phenolcharakter auftritt, vermutlich durch Einführung von Hydroxylgruppen.

Für das Neradol D ist bereits eine Anzahl Reaktionen bekannt, die zum Teil auf dessen phenolartigen Eigenschaften beruhen. Hierzu gehört die Blaufärbung mit Eisensalzlösungen, welche in ähnlicher Weise auch die Pyrogallolgerbstoffe geben. Diese Färbung, am besten mit 10%igen Lösungen von Eisenammoniakalaun, ist jedoch nicht sehr empfindlich und bei Anwesenheit anderer Gerbstoffe auch nicht eindeutig.

W. Appelius und R. Schmidt⁹⁾ fanden im Cinchoninsulfat ein brauchbares Reagens zur Unterscheidung von Pflanzengerbstoffen und Neradol D. Letzteres gibt bei Gegenwart von Salzsäure im Gegensatz zu den meisten pflanzlichen Gerbstoffen unlösliche Niederschläge mit Cinchoninsulfat. Die Fällung tritt jedoch auch mit Sulfitezelluloseextrakt ein. Das gleiche ist auch von der Procter-Hirstschen Reaktion mit salzaurem Anilin zu sagen. Außerdem sind diese Reaktionen bei so geringen Konzentrationen, in welchen das zum Angerben oder zum Bleichen verwendete Neradol in Lederextrakten neben anderen Gerbstoffen vorliegt, nicht empfindlich genug.

Ein biologischer Nachweis von Neradol D ist von Kober¹⁰⁾ angegeben, dürfte für praktische Zwecke aber kaum in Frage kommen, so interessant und originell diese Methode auch ist. Derselbe Autor gibt noch eine empfindliche Reaktion mit Ferriyankalium an, das nicht zu verdünnte Neradol D-Lösungen grün färbt. Versetzt man die grüne Lösung jedoch mit Alkali, so schlägt die Farbe nach Kirschrot um. Diese Reaktion tritt noch bei 0,2%igen Neradol-Lösungen auf. Bei Spuren von Neradol D sowie bei Neradol ND überhaupt versagt jedoch die Reaktion, desgleichen tritt bei Gerbstoffgemischen die Farbe nie charakteristisch auf.

Ebenso verhält es sich mit der p-Nitranilinreaktion, die auch R. Laufmann¹¹⁾ zum Nachweis von Neradol D empfiehlt.

Kuppelt man alkalische Neradol-Lösungen mit diaziotiertem p-Nitranilin, so entsteht selbst bei ganz geringen Konzentrationen ein intensiv roter Azofarbstoff. Da manche Pflanzengerbstoffe ähnliche rote Farbstoffe geben, ist diese Reaktion bei Lederextrakten, die vorwiegend andere Gerbstoffe enthalten, nicht mehr eindeutig.

Noch empfindlicher ist nach unseren Beobachtungen diaziotiertes Benzidin, das mit Neradol D alkalisch gekuppelt einen scharlachroten Farbstoff liefert, der sich in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure mit blau-violetter Farbe löst. Aber auch hier sind die durch Kupplung mit pflanzlichen Gerbstoffen erhaltenen Farbstoffe einander ähnlich. So gibt z. B. Mangrove damit ebenfalls einen roten Farbstoff, der sich aber in konzentrierten Säuren karminrot löst. Mit Mimosa erhält man einen rotbraunen Farbstoff, der mit Säuren braunrote Lösungen bildet. Wegen des ähnlichen Tones sind diese Azofarbstoffe wenig geeignet, um in Gerbstoffmischungen das Neradol einwandfrei nachzuweisen.

Eine brauchbare Farbstoffreaktion, die selbst kleinste Mengen von Neradol D erkennen und eindeutig von den anderen Gerbstoffen unterscheiden läßt, fanden wir in der Oxyazoreaktion. Kombiniert man nämlich statt der bisher erwähnten Diazokörper diaziotiertes p-Aminophenol mit Phenolen oder mit Neradol in alkalischer Lösung, so erhält man blaue Oxyazofarbstoffe, während mehrwertige Phenole, von denen sich auch die anderen pflanzlichen Gerbstoffe ableiten, sowie β -Naphthol hierbei rote Farbstoffe liefern. Die blauen Oxyazofarbstoffe schlagen mit Säuren

⁹⁾ Collogium 1914, 597, 706; Angew. Chem. 27, II, 691 [1914] und 28, II, 315 [1915].

¹⁰⁾ Ber. d. Pharm. Ges. 24, 470—495 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 156 [1915].

¹¹⁾ Kunststoffe 5, 205—207 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 156 [1916].

nach Rot um. Über die Art der Ausführung dieser Reaktion siehe weiter unten.

Das neuerdings neben Neradol D im Handel befindliche Neradol ND läßt sich mittels der oben genannten Reaktionen nicht nachweisen, da der Phenolcharakter bei diesem Körper natürlich fehlt. Behandelt man aber Neradol ND-Lösungen mit Oxydationsmitteln — wie wir fanden am besten mit Chlorlauge —, so nehmen sie ähnliche Phenoleigenschaften an, wie sie für das Neradol D typisch sind. Gleichzeitig tritt eine intensive Gelbfärbung auf, die beim Erwärmen noch zunimmt. Selbst stark verdünnte Lösungen geben noch eine deutliche Gelbfärbung, so daß diese Reaktion zum Nachweis von Neradol ND schon recht brauchbar ist.

Als beste Reaktion zum Nachweis selbst der kleinsten Mengen Neradol D und in Verbindung mit der Chlorreaktion auch für Neradol ND charakteristisch fanden wir die Indophoreaktion. Nach dieser Methode kann man auch in Lederextrakten Spuren von Neradol, das zum Angerben oder zum Bleichen nach anderen Farbgängen dient hatte, deutlich nachweisen. Nach unseren Erfahrungen versagten in solchen Fällen die bisher in der Literatur empfohlenen Identitätsreaktionen ohne Ausnahme.

Während der Nachweis von Neradol in Gerbstoffen auch in Mischung mit anderen Gerbstoffen verhältnismäßig leicht gelingt, hält dies bei fertigem Leder um so schwerer. Es ist deshalb notwendig, die Auszüge an Neradol anzureichern und die störenden Beimengungen nach Möglichkeit zu entfernen.

Hierfür gibt es verschiedene Wege. Am einfachsten erwies sich die Stiasny'sche Formaldehydreaktion, bei welcher die meisten Pflanzengerbstoffe (ausgenommen z. B. Eichen- und Kastanienholzextrakt) ausgefällt werden. Wirstellten die Lederauszüge auf folgende Weise her.

20 g in kleine Würfel zerschnittenes Leder werden $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde mit 250 ccm Wasser gekocht. Von der heißfiltrierten Lösung werden 100 ccm mit etwa 20 ccm Formaldehyd-Salzsäure (aus gleichen Teilen 40%igem Formaldehyd, konzentrierter Salzsäure und destilliertem Wasser gemischt) unter Rückfluß etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom Niederschlag ab.

Das Filtrat wird entweder auf dem Wasserbad eingeeigt und nötigenfalls filtriert oder gegen destilliertes Wasser, das öfters gewechselt wird, dialysiert. Die Dialysate werden auf ein kleines Volumen eingedampft. Bei Anwesenheit von Neradol erhält man in beiden Fällen deutlich positive Reaktionen.

Auch mit Kalkwasser oder durch Versetzen des mit Ammoniak neutralisierten Extraktes mit Kalksalzen kann man eine Ausfällung der neben Neradol vorhandenen Gerbstoffe bewirken. Von dem dunkel gefärbten, gallertartigen Niederschlag wird abfiltriert und das meist dunkelbraune Filtrat auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeeigt. Auch hier erhielten wir, wenn Gerbung mit Neradol vorlag, kräftige Neradolreaktionen.

(Schluß folgt.)

Die Aufschließung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN u. Dipl.-Ing. FRITZ DRAISBACH.

(Mitteilung aus den Chemisch-technischen Instituten der Technischen Hochschulen zu Breslau und Darmstadt.)

(Schluß von S. 319.)

c) Versuche mit Salzsäure allein und mit Kalk und Salzsäure.

Tabelle 8.

Nr.	Angew. Substanz g	CaO g	trockne HCl	Zeit Std.	Temp. °C.	KClO ₄ gefunden g	K ₂ O wasserlös. %
1	5,000	—	"	3	650	0,485	20,0
2	2,2212	2,0	"	3	650	1,156	70,0

Der Versuch 1 zeigt, daß trockenes Salzsäuregas kein sehr wirksames Mittel zur Zerlegung des Feldspates ist, dagegen ist der Erfolg bei der Einwirkung von trockenem Salzsäure-

gas auf den mit Kalk vermischten Feldspat im Vergleich zu sämtlichen bisherigen Versuchen geradezu überraschend. Die Aufschließung von 70% ist eine recht gute. Die Gegenwart einer größeren Menge einer starken Base ist offenbar Bedingung für einen guten Aufschluß.

Mit diesem Befunde, daß Salzsäuregas allein sehr schlecht aufschließt, stimmt auch die Beobachtung Aschan's überein, der mit Salzsäuregas allein in 2 Stunden nur 2,8% Aufschluß erzielte.

d) Versuche mit Kalk und Calciumchlorid.

Diese Art des Aufschlusses gehört zu den aussichtsreichsten. Es haben schon verschiedene Forscher Versuche mit diesem Aufschlußmittel angestellt, ganz besondere Mühe aber haben sich Cushman und Goggesshall gegeben, die dieses Aufschlußverfahren für die Praxis verwendbar machen wollten. Nach ihrem Vorschlage wird gemahlener Feldspat mit 20% gebranntem Kalk vermischt, das Gemisch auf einem Transportband dem Drehrohrofen zugeführt und dabei die Masse auf dem Bande mit 15,4% Calciumchlorid in Form einer konzentrierten (40%) Lösung befeuchtet, wodurch die Masse sich zu Klümpchen zusammenballt. Diese durchwandern dann in etwa 1½ Stunden den Brennofen, werden ausgelaugt, und die Lauge wird verdampft. Die beiden genannten Autoren nehmen an, daß auf diese Weise 83% des vorhandenen Kalis auslaugbar sind; jedenfalls legen sie ihren Kostenrechnungen eine Ausbeute von 80% zugrunde. Bei der Nachprüfung des Verfahrens von anderer Seite wurde allerdings nur eine kleinere Ausbeute festgestellt, Ross fand nur 60%, unsere Versuche (Neumann) ergaben sogar unter den angegebenen Bedingungen nur rund 50% Ausbeute. Über den Chlorcalciumaufschluß im allgemeinen finden sich aber auch andere Angaben (Aschan, Bambach), wonach mit diesem Aufschlußmittel Aufschlüsse bis zu 100% zu erzielen sein sollen. Es wurde deshalb versucht, diese Widersprüche aufzuklären.

Aschan fand, wenn er 1 g Substanz mit der zwei- bis fünfachen Menge Calciumchlorid (bei nicht bestimmter Temperatur) aufschloß, 90—100% Ausbeute, bei der Verwendung von 10 g unter denselben Bedingungen jedoch nur 48,67%. Danach spielt also die Menge der angewandten Substanz eine Rolle, in Wirklichkeit wird aber wohl eine abweichende Erhitzungstemperatur oder -dauer die Ursache der Abweichung gewesen sein; Ross weist aber weiter auch schon darauf hin, daß nur durch erhebliche Vergrößerung der Kalk- und Chlorcalciummengen bessere Aufschlüsse (wie 60%) erzielt werden können. Zwischen einem Versuch im Laboratorium und im Drehofen wird aber schon dadurch ein großer Unterschied in der Ausbeute verursacht werden, daß wahrscheinlich im Laboratorium ein wesentlich feiner gepulvertes Material zur Anwendung kommt als es in der Praxis im allgemeinen möglich sein wird. Die Korngröße des Feldspates spielt also wahrscheinlich beim Aufschluß auch eine Rolle. Cushman hat früher selbst angegeben, daß bei einem Mischungsverhältnis von 100 Feldspat, 20 Kalk und 20 Chlorcalcium bei einer Zerkleinerung auf 50 Maschen (0,3 mm) bei bestimmter Behandlung 35% Ausbeute, bei 100 Maschen (0,15 mm) 65%, bei 200 Maschen (0,075 mm) wieder ein geringerer Aufschluß beobachtet wurde; bei Brikettierung des feinsten Materials stieg jedoch die Ausbeute wieder bis auf 83%.

Alle diese Dinge wurden bei den nachstehend angeführten Versuchen berücksichtigt. Der zur Verwendung kommende Feldspat war ein anderer wie bei den früheren Versuchen; er enthielt 11,46% Kali, und wurde als „gemahlener Feldspat des Handels“ bezogen. In bezug auf die Mahlfeinheit sei bemerkt, daß die ganze Menge ohne Rückstand durch ein Sieb von ½ mm Maschenweite hindurchging.

Es wurden nun mehrere Versuchsreihen angestellt mit verschiedenen Korngrößen, nämlich mit Mehl unter 0,15 mm, solchem zwischen 0,15 und 0,5 mm und mit der Substanz, wie sie gekauft war (bestehend aus 16,5% Korn 0,15 bis 0,5 mm und 83,5% Korn unter 0,15 mm); in denselben Korngrößen kamen auch die Zuschläge zur Verwendung. Bei den ersten drei Versuchsreihen wurden Kalk und Chlorcalcium in denselben Mengen wie bei den früheren Versuchen,

d. h. in großem Überschusse angewandt. Die letzte Reihe ist eine Nachprüfung der von Cushman und Goggesshall für den Drehrohrofenbetrieb angegebenen Verhältnisse. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen Nr. 9 bis 12 zusammengestellt und auf Tafel 2 und 3 graphisch zur Darstellung gebracht.

Tabelle 9.
Feldspat, Kalk und Calciumchlorid in Korngrößen unter 0,15 mm.

Nr.	Feldspat g	CaO g	CaCl ₂ g	Zeit Std.	Temp. °C.	in 1 g Feldspat KClO ₄ gef.	K ₂ O wasserlös. %
1	3	3	3	3	450	0,2961	88,00
2	3	3	3	3	550	0,3301	98,22
3	3	3	3	3	650	0,3360	99,85
4	3	3	3	3	750	0,2400	71,33
5	3	3	3	3	850	0,0066	1,92
6	3	3	3	3	950	0,0078	2,35
7	3	3	3	3	1050	0,0075	2,31

Tabelle 10.
Feldspat, Kalk und Calciumchlorid in Korngröße unter 0,5 mm
(bestehend aus 83,5% Korn unter 0,15 mm und 16,5% zwischen 0,15 und 0,5 mm).

Nr.	Feldspat g	CaO g	CaCl ₂ g	Zeit Std.	Temp. °C.	in 1 g Feldspat KClO ₄ gef.	K ₂ O wasserlös. %
1	3	3	3	3	450	0,2412	71,68
2	3	3	3	3	550	0,3164	91,06
3	3	3	3	3	650	0,3205	95,25
4	3	3	3	3	750	0,2651	78,78
5	3	3	3	3	850	0,0231	6,86

Tabelle 11.
Feldspat, Kalk und Calciumchlorid in Korngröße zwischen 0,15 und 0,5 mm.

Nr.	Feldspat g	CaO g	CaCl ₂ g	Zeit Std.	Temp. °C.	in 1 g Feldspat KClO ₄ gef.	K ₂ O wasserlös. %
1	3	3	3	3	450	0,0820	24,37
2	3	3	3	3	550	0,2163	64,28
3	3	3	3	3	650	0,2756	81,90
4	3	3	3	3	750	0,2210	65,68
5	3	3	3	3	850	0,0053	1,57

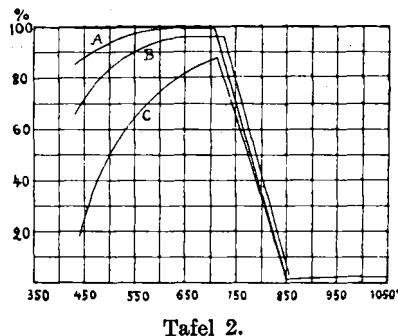
Tabelle 12.
Feldspat, Kalk und Chlorcalcium in Korngröße unter 0,5 mm (wie in Tabelle 10).

Nr.	Feldspat g	CaO g	CaCl ₂ g	H ₂ O g	Zeit Std.	Temp. °C.	in 1 g Feldspat KClO ₄ gef.	K ₂ O wasserlös. %
1	5	1	1	1½	1½	450	0,0347	10,31
2	5	1	1	1½	1½	550	0,0855	25,41
3	5	1	1	1½	1½	650	0,1329	39,49
4	5	1	1	1½	1½	750	0,1595	47,40
5	5	1	1	1½	1½	850	0,1505	44,72
6	5	1	1	1½	1½	950	0,0295	8,69

In dem Diagramm der Tafel 2 entspricht die Kurve A den Ergebnissen der Tabelle 9, B der Tabelle 10, C der Tabelle 11; die Tafel 3 gibt die Versuche der Tabelle 12 wieder.

Man erkennt aus den Ergebnissen der Tabelle 9, daß bei äußerst feiner Mahlung der reagierenden Substanzen (unter 0,15 mm) und bei großem Überschluß des Reaktionsmittels die Aufschließung in 3 Stunden tatsächlich eine fast quantitative ist. Der beste Aufschluß wird schon bei 650° erreicht. Die Tabelle 11 enthält die Ergebnisse der Versuche mit den größeren Substanzen (von 0,15 bis 0,5 mm); hier steigt der Aufschluß unter den günstigsten Bedingungen nur bis 82%. In gemahlenem Feldspat des Handels, dessen Körnung zu 83,5% des Materials der Tabelle 9 und nur zu 16,5% des der Tabelle 11 besteht, wurden im besten Falle 95% des Kalis aufgeschlossen. Die Korngröße ist also für eine mehr oder

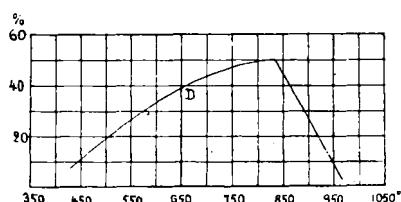
weniger vollkommene Aufschließung von wesentlicher Bedeutung. Während nun bei diesen 3 Versuchen ein großer Kalk- und Chloridüberschuß und außerdem eine verhältnismäßig lange Zeitdauer (3 Stunden) zur Anwendung kamen, wurde die nächste Versuchsreihe (Tabelle 12) mit den von C u s h m a n und G o g g e s h a l l für den technischen Betrieb vorgeschlagenen Mengenverhältnissen angestellt; es kamen also auf 100 Feldspat 20 CaO und 20 CaCl₂, die mit 15 Wasser in Klumpchenform gebracht waren. Calciumchlorid ist dabei immer noch etwas im Überschuß. C u s h m a n und G o g g e s h a l l geben die Zeitdauer des Ofendurch-



Tafel 2.

ganges mit 1½ Stunden an, dementsprechend wurde auch bei den Versuchen eine Dauer von 1½ Stunden gewählt. Die Korngröße des Materials war dieselbe wie bei den Versuchen in Tabelle 10, die Ergebnisse sind aber vollständig andere. Zunächst ist die Höchstausbeute nur 47,40% (statt 95% in Tabelle 10), dann aber wird auch bei der kürzeren Erhitzungsduer die Höchstausbeute nicht schon bei 650°, sondern erst bei 750° erreicht. Das Ergebnis ist wesentlich ungünstiger, als C u s h m a n und G o g g e s h a l l für den technischen Betrieb versprechen, und auch ungünstiger noch als Ross bei der Nachprüfung fand.

Bei Betrachtung der Ausbeutezahlen in den Tabellen 9—12 fällt auf, daß bei Temperaturen über 750° die Ausbeute am wasserlöslichen Kali plötzlich ganz bedeutend fällt und (s. Tabelle 9) auch bei allen höheren Temperaturen verschwindend gering bleibt. Dieser Abfall wird verursacht durch die zunehmende Verflüchtigung von Kaliumchlorid. Kaliumchlorid verflüchtigt sich nämlich schon beim Schmelzpunkte



Tafel 3.

des Salzes. Letzterer liegt nach Le Chatelier bei 740°, nach anderen Forschern etwas höher (762—778°). Da die Verflüchtigung aber, wie aus der graphischen Aufzeichnung Tafel 2 zu erkennen ist, schon unter diesem Punkte einsetzt, so ist diese Tatsache nur so zu erklären, daß durch Zusammentritt von CaCl₂ (Schmelzpunkt 755°) und KCl Salzpaare mit niedrigem Schmelzpunkte entstehen, wodurch auch die Verdampfung des Chlorkaliums schon eher einsetzt. (Nach einer Angabe A n d e r s e n s²¹⁾ wird der Schmelzpunkt von CaCl₂ durch Zusatz von 15% KCl bis auf 630° heruntergedrückt.) Bei genügend langer Zeitdauer (3 Stunden) ist die Verflüchtigung bei etwa 850° schon eine fast vollständige; bei kürzerer Erhitzungsduer tritt die Verflüchtigung langsamer ein und erreicht erst bei höherer Temperatur dieselbe Größe wie bei langsamerer Erhitzung (vgl. Tafel 3). C u s h m a n und G o g g e s h a l l irren deshalb, wenn sie behaupten, daß erst von 1150° an eine Verflüchtigung eintritt. Auf alle Fälle ist die im Zementdrehrohrofen benutzte Hitze (1350—1500°) für den vorliegenden Aufschlußprozeß wesentlich zu hoch. Bei 950° schmolz nämlich auch noch die ganze Probe zu einer glasigen, kaum zu zerreibenden, in kochendem

Wasser nicht zerfallenden Masse zusammen, eine Erscheinung, die bei großem Kalküberschusse (Tabelle 9) auch bei 1050° noch nicht zu beobachten war.

C u s h m a n und G o g g e s h a l l setzten früher bei ihren Versuchen zu dem angegebenen Gemisch (100 Feldspat, 20 Kalk, 20 CaCl₂) außerdem noch etwas Kochsalz zu; sie erzielten ohne Kochsalzzusatz einen Aufschluß von 47,5%, mit 10% Salz 64% Aufschluß, davon 9% verflüchtigt, und 20% Salz 75% Aufschluß, davon 7% verflüchtigt.

Diese Versuchsergebnisse ergeben unzweideutig, daß Calciumchlorid als Aufschlußmittel für Silicate allen anderen Mitteln, auch dem Magnesiumchlorid, überlegen ist.

C. Aufschluß bei sehr hoher Temperatur unter Verflüchtigung des Kalis.

Die eben angeführten Versuchsreihen zeigen, daß bei allen Aufschlußverfahren mit Verwendung von Kalk und Chloriden (NaCl, MgCl₂, CaCl₂) über 750° in steigendem Maße eine Verflüchtigung von KCl eintritt, und daß bei genügender Zeitdauer schon bei 850—900° fast alles Kali als Chlorid ausgetrieben werden kann. Bei noch höherer Temperatur (1300—1400°) kann man nach Ross und Brown schon in einer halben Stunde alles Kali bis auf Spuren entfernen. Auch ohne Zusatz von Chloriden läßt sich durch Glühen von Feldspat und Kalk bei hohen Temperaturen Kali austreiben. Ross konnte beim Glühen einer Mischung von 4 Feldspat, 4,3 Kalk und 2 Kohle bei 1200° in 1 Stunde 55,7%, in 2 Stunden 48,9%, in 4 Stunden 83,0%, bei 1400° in 1 Stunde alles Kali entfernen; auch Jungner fand nach dem Glühen bei 1400° nur noch 0,05% Kali im Rückstand. Es ist hiernach ganz einleuchtend, daß beim Brennen von Portlandzement, falls kalihaltige Silicate vorhanden sind oder zugeschlagen werden, das Kali sich verflüchtigen und im Flugstaub finden muß. Man hat deshalb auch schon vorgeschlagen, Feldspat beim Breunen des Zementes zuzuschlagen. Die Kaligewinnung aus Zementflugstaub ist auch eine der amerikanischen Hoffnungen.

Auffällig muß es deshalb erscheinen, daß nach dem D. R. P. 266 787 von Lindblad beim Zusammenschmelzen von Feldspat, Eisenerz oder Eisen und Kohle im elektrischen Ofen, falls nur 1/2 der Kieselsäure reduziert wird, Ferrosilicium und eine leucitartige Verbindung erhalten werden soll, von denen die letztere 11% im Humusboden leicht lösliches Kali aufweisen soll. Es ist nämlich nicht recht einzusehen, daß sich bei der Hitze des elektrischen Bogens das Kali in diesem Falle nicht verflüchtigen sollte. Wir haben auch diese Angabe nachgeprüft und festgestellt, daß in der dem Ferrosilicium aufschwimmenden Schlacke oder Asche, wie zu erwarten, sich nur sehr wenig Kali noch befand (0,14—3,0% wasserlösliches und 0,19—0,2 säurelösliches), während das übrige sich verflüchtigt hatte. Der Flugstaub auf der Elektrode, der hauptsächlich aus amorpher Kieselsäure bestand, enthielt 7—12% Kali.

III. Die chemischen Vorgänge beim Aufschluß des Feldspates.

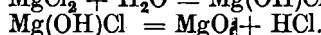
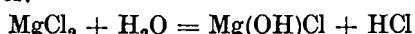
In der Natur geht bekanntlich ununterbrochen eine Aufschließung der Silicate vor sich. Die meisten Silicate z. B. Orthoklas, Albit, Plagioklas, Glimmer, Epidot, Turmalin, sind zwar in kohlensäurehaltigem Wasser schwer löslich, sie sind aber darin doch nicht unlöslich. Aus allen Feldspaten entstehen wasserhaltige Tonerdesilicate: Kaolin und andere Silicate. Die Veränderung beginnt mit der Aufnahme von Wasser und der Auflösung von Kieselsäure unter gleichzeitiger Bildung von Alkalicarbonat. Alkalicarbonat und auch die Kieselsäure werden fortgeführt, Tonerde reichert sich an und bildet mit dem Rest der Kieselsäure und Wasser Kaolin. Wo die Möglichkeit der Alkalicarbonatbildung fehlt, ist auch die Entstehung von Kaolin unmöglich. Bei der Einwirkung anderer lösender Agenten wie Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid und Wasser bilden sich andere neue Produkte wie Serpentin, Epidot, Glimmer usw. Lemberg²²⁾ hat diese Umwandlungen experimentell näher untersucht.

²¹⁾ Dissertation Darmstadt 1911.

²²⁾ Z. d. D. Geol. G. 28, 539; 35, 604.

Bei unseren Versuchen wurde (Tabelle 8) Feldspat im Salzsäurestrom aufgeschlossen und dabei 20% des Kalis in Lösung gebracht; hierbei wurde der Feldspat in ein Silicat zerlegt, welches in Säure zum Teil löslich war; in der sauren Lösung konnte Tonerde nachgewiesen werden. Dieses in Säure lösliche Silicat wird nun beim Vorhandensein von Kalk durch diese Base weiter zerlegt, denn wie der Versuch 2 derselben Tabelle zeigt, konnten dann sogar 70% des Kalis in wasserlösliche Form (Chlorid) übergeführt werden.

Bei den Aufschlüssen mit Chloriden wie $MgCl_2$ und $CaCl_2$ tritt nun sowohl bei den Versuchen im Autoklaven, wie im erhitzen Rohre eine Abspaltung von Salzsäure ein, die im Entstehungszustand auf die Feldspatpartikel aufschließend wirkt. Daß diese Chloride in der angegebenen Weise zerfallen, ist bekannt, und diese Spaltung wird ja auch teilweise technisch zur Gewinnung von Salzsäure ausgeführt. $MgCl_2$ geht erst in $Mg(OH)Cl$, und dann bei höheren Temperaturen in MgO über.



Die Gleichgewichtsverhältnisse dieser Umsetzung sind seinerzeit von Moldenhauer²³⁾ näher studiert worden. Bei $CaCl_2$ dürften die Verhältnisse ganz ähnlich liegen.

$MgCl_2$ beginnt beim Erhitzen mit Wasserdampf schon bei etwa 180° Salzsäure abzuspalten, bei $CaCl_2$ beobachtet man diese Erscheinung bei etwa 160°. Die Zersetzung des Chlorhydrats beginnt bei höherer Temperatur; sie ist bei $Mg(OH)Cl$ bei 300° schon vollständig, bei $Ca(OH)Cl$ wurde der Beginn bei 240—250°, bei $Ca(OH)_2 \cdot MgCl_2$ ebenfalls bei 240—250° beobachtet. Nach D. R. P. 286 187 spaltet Magnesiumoxychlorid schon bei 180—200° Salzsäure ab.

Was für die Chloride und Wasserdampf gilt, gilt offenbar auch für diese Systeme mit flüssigem Wasser. Bei 12 Atm. Druck haben wir 190—200° Temperatur im Autoklaven; hierbei sind zweifellos $MgCl_2$ und $CaCl_2$ zum größten Teile hydrolytisch gespalten. Nach Hof²⁴⁾ gibt eine wässrige Lösung von $MgCl_2$ bei diesen Temperaturen auf alle Fälle Salzsäure ab; dasselbe könnten wir auch bei konzentrierter $CaCl_2$ -Lösung beobachten. Die aufschließende Wirkung von Magnesium- und Calciumchloridlösungen auf die Wandungen von Gläsern hat sich nach Schenck und Pfeiffer²⁵⁾ bei Wasseranalysen in unerwünschter Weise bemerkbar gemacht.

Beim Erhitzen im Rohr, wie im Autoklaven, ist also immer die abgespaltene Salzsäure das aufschließende Agens.

Hierbei sei auch an die von Smith²⁶⁾ vorgeschlagene quantitative Kalibestimmungsmethode in Feldspat erinnert, nach welcher feingepulverter Feldspat mit Überschuß von Kalk und etwas Ammonchlorid geäugt wird; es entsteht $CaCl_2$ und NH_3 . Ammoniak tritt aus, und die freiwerdende Salzsäure leitet den Aufschluß ein. Die Methode ist sehr einfach und zuverlässig.

Etwas anders wie bei dem Aufschluß mit den vorgenannten Chloriden liegt wohl der Fall beim Aufschluß mit Kalk allein oder mit Kalk und Kochsalz. Beide Mittel wirken weit weniger energisch. Kalk allein wirkt nur als Base aufschließend; bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kochsalz und Kalk tritt jedenfalls eine Umsetzung ein, es bildet sich etwas $CaCl_2$ und Ätznatron, die Umsetzung bleibt aber sehr unvollkommen. Daß diese Umsetzung überhaupt so vorsichtig geht, ist schon aus älteren Beobachtungen bekannt²⁷⁾ (Scheele). Beim Überleiten von Wasserdampf konnte von uns bei etwa 190° schon eine geringe Abspaltung von Salzsäure beobachtet werden. Der Aufschluß mit Kalk und Kochsalz im Rohr ist, wie Tabelle 6 zeigt, zwar besser als der mit Kalk allein, aber wesentlich schlechter als der mit Kalk und Magnesiumchlorid (Tabelle 5); in wässriger Lösung dagegen liegt die Sache offenbar günstiger; vielleicht wirkt auch hier die entstehende Natronlauge kräftig mit, denn hierbei ist die aufschließende Wirkung beinahe dieselbe wie mit Kalk und Natronlauge (Tabelle 3 und 4).

²³⁾ Z. anorg. Chem. 51, 396 [1906].

²⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 470 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 508 [1915].

²⁵⁾ Angew. Chem. 29, I, 8 [1916].

²⁶⁾ Am. Journ. Chem. Soc. 1871, 269; Treadwell, II, S. 410.

²⁷⁾ Lunge, Soda-industrie 2, 6.

Wird der Aufschluß mit Kalk und irgend einem Chlorid vorgenommen, so wird das Silicat aufgespalten, der Kalk tritt aber nicht in das entstehende Produkt ein, ebensowenig die Magnesia; es wurde nämlich nachgewiesen, daß im aufgeschlossenen Erzeugnisse weniger Kalk vorhanden war als im Feldspat; die geringe Menge Magnesia (0,3%), die im Rückstande gefunden wurde, war bei weitem nicht der Menge der ausgetretenen Basen (CaO und K_2O) äquivalent.

Eine andere Erscheinung wurde noch beobachtet. Bei Glühtemperaturen über 650° wurde bemerkt, daß das Reaktionsprodukt beim Behandeln mit Wasser zementartig abband; es wurde dann nur wenig freier Kalk und Magnesia in Lösung angetroffen, was bei den Proben bei niedriger Temperatur nicht der Fall war. Die Erklärung kann darin bestehen, daß bei geeigneten Mischungsverhältnissen und genügend hohen Brenntemperaturen der Rückstand hydraulische Eigenschaften annimmt.

IV. Die Aussichten für die technische Gewinnung von Kali.

1. Seetange.

Burd²⁸⁾ schätzt, daß, unter der Annahme, daß 100% vom Kali, 80% vom Jod aus dem Kelp gewonnen werden können, und die Rückstände 3% Stickstoff enthalten, die zu gewinnenden Werte aus 1 t nassen Kelps 3,26 Doll. betragen würden. Für die Gewinnung der verschiedenen Erzeugnisse würde aber ein sehr kompliziertes Verfahren notwendig sein, so daß kaum sehr große Gewinne zu erwarten sind, „jedoch schließen die Berechnungen die Möglichkeit von einem Gewinn nicht aus“.

Mehr Erfolg als die Gewinnung von Kaliumchlorid verspricht vielleicht das Trocknen und Mahlen des Kelps und die Verwendung der Trockensubstanz als Düngemittel.

Die Kaligewinnung aus Seetangen ist, trotzdem eine Anzahl Gesellschaften gegründet worden ist, und die Frage schon mehrere Jahre bearbeitet wird, praktisch noch kaum über das Anfangsstadium hinaus gekommen. Im November 1915 schreibt der American Fertilizer, daß bisher noch kein Kali aus Kelp den Markt im Osten der Vereinigten Staaten, welcher 90% der Gesamtkalimenge verbraucht, erreicht hat. Erst im Februar 1916, nachdem der Kalipreis bereits das 20fache des Friedenspreises erreicht hatte, erfahren wir, daß es gelungen ist, aus Tangen durch Laugerei und Krystallisation ein 90%iges Kaliumchlorid herzustellen, wovon täglich eine Tonne gewonnen wird²⁹⁾.

Norton³⁰⁾ stellte im September 1915 für die Trocknung von Tangen, die als Düngemittel Verwendung finden sollen, folgende größtenteils auf Schätzung beruhende Überschlagsrechnung auf, bezogen auf 1 t Trockensubstanz.

Schneiden und Einbringen der Tange	1,83 Doll.
Trocknen, Mahlen, Verpacken	1,00 "
Unkosten, Verzinsung usw.	1,00 "
	3,83 Doll.

Da nun aus 10 t frisch geschnittenen Tangen 8,7—9,2 t Wasser zu entfernen sind, und über die wirklichen Trockenkosten noch keine Unterlagen vorhanden sind, und da außerdem der Kaligehalt in den Pflanzen stark schwankt, z. B. in *Macrocytis* von 3,1—27,7% K_2O , so ist mit dieser Schätzung nicht viel anzufangen. Kürzlich hat nun Lacks³¹⁾ über größere Versuche der praktischen Kelpernahrung im Puget-Sound, California, Mitteilung gemacht, die sich auf das maschinelle Schneiden und Einbringen von *Nereocystis* beziehen. Er rechnet bei einer täglichen Ernte von 100 t nassen Tang für das Schneiden 0,43 Doll., für den Transport 0,063 Doll. und schätzt die Trockenkosten auf 0,25 und 0,50 Doll. für die Tonne *nassen Kelps*. Da nun nach Norton nasse *Nereocystis* nur 8,6% Trockensubstanz und 1,6% Kali liefert, würde sich also die Tonne getrockneten Kelps auf 8,72—11,63 Doll., die Tonne Kaliumchlorid in der trockenen Masse (ohne die Gewinnungskosten) schon auf 30—40 Doll. stellen. Das Kelpkali wird also den Wettbewerb mit deutschem Kali kaum jemals aufnehmen können.

²⁸⁾ Kali 10, 366 [1915].

²⁹⁾ Min. and Eng. World 1916, 282.

³⁰⁾ Chem. Eng. 22, 92 [1916].

³¹⁾ Metallurg. Chem. Eng. 14, 304 [1916].

2. Salze des Searles-Sees.

Die Versuche zur Gewinnung von Kali aus den Salzkrusten der Searlessee-Ablagerung sind immer noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, und die Aussichten werden von allen unparteiischen Beobachtern als äußerst schwach angesehen. Ende Dezember 1915 äußerte sich Frank Cameron³²⁾ über dieses Problem in der Weise, daß es für den Fachmann das gegebene sei, die Searlessalzablagerung auf Trona (Soda) zu verarbeiten und die Borate und die Kalisalze nur als Nebenprodukte anzusehen, denn die Kaligewinnung aus diesen Salzablagerungen wird im Verhältnis zum Kaliverbrauch Amerikas immer sehr gering bleiben, da ja in den Rohsalzen nur etwa 5,5% KCl enthalten sind. Außerdem ist es nicht möglich, die Kalisalze durch einfache Krystallisation zu trennen, andere Trennungsmethoden dürften aber zu teuer werden. Die Amer. Trona Corporation ist noch immer mit dem Bau ihrer Anlage beschäftigt. Nachdem schon ein Verfahren von Horney aufgegeben ist, will man jetzt ein Verfahren von Greenwood benutzen, vorläufig hat man sich aber nur dazu entschlossen, in Trona am Searles Lake nur Rohsalze zur Abscheidung zu bringen und diese zur Raffination nach dem Hafen von San Pedro (Californien) zu schicken. Die Anlage soll angeblich für eine tägliche Erzeugung von 100 t Kali und 30 t Borax berechnet sein. Vorläufig ist aber erst noch ein großer Prozeß über die Besitzrechte der Gesellschaft ausgebrochen. Auch die technische Seite der Kaligewinnung aus dem Rohsalz scheint noch nicht in Ordnung zu sein, denn Min. and Eng. World schreibt noch im Februar 1916: „Working off the Searles Lake deposits by leaching and recrystallisation has been proven of little success“. Demnach wird der Erfolg auch dieser Kaliquelle in recht bescheidenem Verhältnisse zur bisherigen Anpreisung stehen.

3. Alunit.

Für den Alunit als Rohmaterial für eine großzügige Kaligewinnung ist mit Reklame nicht gespart worden, auch nicht von Seiten der Regierung. Im Oktober 1915 wurde ein offizielles Bulletin des Departement of Interior scharf kritisiert³³⁾, weil es irreführende Angaben über die Bedeutung des Utah-Alunits gegenüber den deutschen Kalivorkommen machte. Nach Stutzer³⁴⁾ sind die in Frage kommenden Alunitvorkommen teils geringwertig, teils von nicht bedeutender Mächtigkeit, auch der Abbau wird nicht ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen sein.

Tatsächlich sind auch jetzt schon bei dem Versuche der praktischen Kaligewinnung aus dem Utah-Alunit mehrere Tatsachen bekannt geworden, die nicht ganz mit den früheren Anpreisungen im Einklang stehen³⁵⁾. Theoretisch enthält der Alunit 11,4% Kali, praktisch aber nur etwa 9%; die Kosten für die Verarbeitung des Minerals von der Grube bis zum fertigen Sulfat wurden früher zu weniger als 3 Dollar angegeben; bei der herrschenden Wasser- und Brennstoffknappheit stellen sie sich aber auf rund 5 Dollar. Die neben dem Kali zu gewinnende Tonerde sollte angeblich 99% rein sein, sie enthält aber in Wirklichkeit so viel Eisenoxyd und Kieselsäure, daß sie nur den Wert von Bauxit hat, der bei der Lage des Vorkommens nicht die Fracht bis zum Markte trägt. Nach Angaben des Leiters der Mineral Products Co., welche die Alunitlager von Marysville in Utah aufzuschließen will, werden zurzeit keine Bemühungen gemacht, Tonerde zu gewinnen, sondern nur Kali³⁶⁾. Die genannte Gesellschaft begann ihren Betrieb am 19./10. 1915, sie soll täglich 150t Alunit verarbeiten können und anfangs 18 t, jetzt 25—30 t Kalisulfat mit 95% K₂SO₄ herstellen³⁷⁾. Die ganze Erzeugung soll im voraus bis 1./5. 1916 für 200 Dollar die Tonne verkauft gewesen sein. Über die Tonerdegewinnung wurde mitgeteilt, daß man „hofft“, für diese einen Markt als „feuerfestes Material“ zu finden.

Weitere Schwierigkeiten müssen dadurch entstehen, daß das Vorkommen in waldreichen Gegenden liegt, so daß man

³²⁾ Min. and Eng. World 1916, 281.

³³⁾ Eng. and Min. Journ. 100, 689 [1915].

³⁴⁾ Chem.-Ztg. 40, 69 [1916];

³⁵⁾ Amer. Fertilizer 1915; Chem. Eng. 1915, 181.

³⁶⁾ Metallurg. and Chem. Eng. 13, 526 [1915].

³⁷⁾ Eng. and Min. Journ. 100, 736 [1915]; 101, 82 [1916].

die entwickelte Schwefelsäure nicht dauernd wird in die Luft lassen dürfen. Die Utah-Potash Co. will deshalb zwar auch bei Marysville eine Anlage errichten, sie will aber den Alunit nicht für sich allein, sondern mit Kalk zusammen glühen, um so die Schwefelsäure unschädlich zu machen. Besonders unangenehm wird sich vor allen Dingen die geographische Lage des Vorkommens und die damit verbundenen Transportkosten für das gewonnene Kaliumsulfat bemerkbar machen.

Unter normalen Umständen ist demnach die Kaligewinnung aus Utah-Alunit ganz sicher nicht lebensfähig, wenn nicht noch die nebenher abfallende Tonerde günstig verwertet werden kann.

4. Feldspat.

Überblicken wir die Ergebnisse der vorher besprochenen Aufschlußversuche, so ergibt sich ohne weiteres, daß die Aufschlußmethode durch Glühen bessere Ergebnisse liefert, als die Aufschließung im Autoklaven und daher der letzteren vorzuziehen sein dürfte. Von den Glühversuchen wiederum liefern diejenigen mit Kalk und Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid die besten Ergebnisse, namentlich die letzten vermögen unter gewissen Bedingungen einen sehr vollständigen Aufschluß des im Feldspat enthaltenen Kalis zu erzielen.

Die beiden D. R. P., welche Kaliendlaugen und Kalk oder Magnesioxychlorid zum Aufschluß verwenden wollen, kommen praktisch dadurch in eine etwas mißliche Lage, daß dort, wo Endlauge und Magnesiumchlorid billig zur Verfügung stehen, es sich nicht lohnt, das Kali des Feldspats durch Aufschluß zu gewinnen, da das Kali der Kaliproduktion an diesen Orten billiger zu haben ist; andererseits wird es aber kaum rentabel sein, die Endlauge oder Magnesiumsalze zu den Feldspatlagern zu schaffen, um sie dort zu verwenden.

Was den Aufschluß des Feldspats mit Calciumchlorid betrifft, so ist man auch hierbei an eine nicht allzugroße Entfernung von Ammoniaksodafabriken gebunden, wenn nicht schon das Aufschlußmittel zu teuer werden soll.

Cushman und Goggeshall haben nach ihrem Verfahren Feldspat in größerem Versuchsmäßtabe aufgeschlossen und gegeben auf Grund der Versuche nachstehende Kostenberechnungen an³⁸⁾. Sie legen derselben einen Aufschluß von 80% des Kalis zugrunde, der durch ihre eigenen Versuche gar nicht begründet ist: Russ (Bureau of Soils) erreichte im Mittel 60%, wir nur etwa 50% Aufschluß.

Für eine Anlage, welche täglich 300 t Feldspat verarbeitet, sind für den Tag notwendig

Rohmaterial	880,00	Doll.
Verarbeitungskosten	544,60	"
Allgemeine Unkosten	64,30	"
	1488,90	Doll.

für eine Tonne Feldspat also 4,96 Doll. Sie rechnen dabei, daß der Feldspat 1 Doll. für die Tonne und das Chlорcalcium 7,33 Doll. für die Tonne auf dem Werke kosten würde. Die anderen Kosten werden auch keine allgemeine Bedeutung beanspruchen können, sie werden aber sicher von den Erfindern nicht zu hoch angesetzt sein.

1 t Feldspat mit 10% Kali liefert also

	nach Cushman	nach Buss	nach Neumann
80 kg	60 kg	50 kg	K ₂ O
oder 128 "	94,5 "	79,1 "	KCl
entsprechend 157,5 "	118,1 "	89,9 "	80% Handels-KCl.

1 t Handelschlorkalium aus Feldspat würde also kosten 31,51 Doll. 41,96 Doll. 49,77 Doll.

Da in Friedenszeiten 1912/13 die Tonne Chlorkalium in Amerika im Durchschnitt 30 Doll. kostete, so stellt sich das Feldspatkali selbst nach Cushman und Goggeshall nicht billiger als deutsches Kali. Es wird im Gegenteil wesentlich teurer zu stehen kommen, da keinesfalls auf einen Aufschluß von 80% zu rechnen ist. Cushman und Goggeshall konnten nur deshalb einen Vorteil für sich herausrechnen, weil sie den Preis des deutschen Kalis zu

³⁸⁾ Metallurg. Chem. Eng. 13, 103 [1915].

37,50 Doll. ansetzen. Um die Sache schmackhafter zu machen, wird angenommen, daß die ausgelaugten Rückstände vielleicht zu 0,5 Doll. an Glashütten abzusetzen sein würden. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß in der Nähe der Feldspatlager gerade Glasfabriken vorhanden sein werden, und außerdem muß sehr bezweifelt werden, daß diese bei einem Großbetriebe die ganze Menge der Rückstände, die mindestens das Zehnfache der Kaliproduktion betragen würde, aufnehmen können.

Auch in Amerika beurteilen einsichtige Männer die Kaligewinnung aus Feldspat für hoffnungslos, wenn nicht die Rückstände entsprechende Verwendung finden können. Es darf hierbei nicht vergessen werden, daß die vielen Laugewässer verdampft werden müssen, und daß dabei keineswegs reines Chlorkalium, sondern ein Gemisch mit Kalk und Kieselsäure usw. gewonnen wird, aus dem nicht durch einfaches Umkristallisieren das reine Salz erhalten werden kann. Die Anlagekosten sind sehr große. Deshalb ist auch die ganze Sache noch nicht über einige größere Versuche hinausgekommen.

Unter normalen Verhältnissen ist also der direkte Aufschluß von Feldspat mit dem deutschen Kali nicht wettbewerbsfähig.

Ob eine bessere Rechnung gefunden werden kann, wenn man Feldspat mit Kalkmergel zusammen zu Zement brennt und das sich verflüchtigende Kali auffängt, mag vorläufig dahingestellt bleiben, denn die Gewinnung des Kalis aus den riesigen Rauch- und Staubmengen ist jedenfalls nicht einfach und nicht billig. Es erscheint deshalb auch zweifelhaft, ob bei der gewöhnlichen Portlandzementfabrikation die Gewinnung der sehr geringen Kalimengen, welche in einzelnen Rohmaterialien auftreten, lohnend sein kann.

Aus allen diesen Betrachtungen ergibt sich nur ein Schluß, nämlich der, daß der Aufschluß von Feldspat zum Zwecke der Kaligewinnung bei normalen Kalipreisen unwirtschaftlich sein muß.

Es wird also weder die Kaligewinnung aus Feldspat, noch die aus Tangen oder die aus Salzsohlen oder aus Alunit, das deutsche Kalimonopol irgendwie erschüttern oder ernstlich beeinflussen können.

Breslau, Juni 1916.

[A. 98.]

Der gewerbliche Rechtsschutz und der Weltkrieg.

Von Patentanwalt L. MAX WOHLGEMUTH, Berlin.

(Eingeg. 19./7. 1916.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich eine kurze, zusammenfassende Übersicht über die Maßnahmen gegeben, welche die verschiedenen Kulturländer aus Anlaß des Weltkrieges zur Regelung der gewerblichen Schutzrechte damals getroffen hatten. Inzwischen hat der Krieg weiter getobt, und es ist eine Reihe von weiteren Verordnungen, Bestimmungen oder Erlassen erforderlich geworden, über die im wesentlichen in dieser Zeitschrift stets einzeln berichtet worden ist. Meist handelte es sich um Verlängerung der bereits festgesetzten Fristen für die Einzahlung von Gebühren und dergleichen. Von besonderer Wichtigkeit ist aber die Frage, wie die Prioritätsfristen gemäß Art. IV der Internationalen Union aufzufassen und zu regeln sind. Ein erheblicher Teil unseres zukünftigen wirtschaftlichen Verkehrs mit feindlichen wie auch neutralen Ländern wird davon abhängen, ob die Erfindungen Deutscher, die nicht innerhalb der zwölfmonatigen Prioritätsfrist gemäß Art. IV der Internationalen Union im Auslande hatten hinterlegt werden können, auch noch nachträglich Schutz erlangen können. Eine große Anzahl von Ländern hat ja, wie in dieser Zeitschrift auch schon berichtet worden ist, durch besondere Gesetze oder Bestimmungen die Prioritätsfristen verlängert, so z. B. die Schweiz, Dänemark, das Deutsche Reich, Österreich, Ungarn, Brasilien, Griechenland, Spanien. Wenn ich die feindlichen Länder außer Betracht lasse, mit denen wohl nach Friedensschluß nicht sofort ein umfangreicher wirtschaftlicher Verkehr wieder aufgenommen werden dürfte, so bleiben von den sog. neutralen Ländern vor allen

¹⁾ Angew. Chem. 28, III, 349 [1915].

Dingen²⁾ die Vereinigten Staaten von Nordamerika übrig, in denen bislang eine Erstreckung der Prioritätsfristen nicht stattgefunden hat, trotzdem bereits mehrfach über Versuche, den Kongress zu einer Verlängerung der Prioritätsfristen zu bewegen, berichtet wurde. Für deutsche Erfinder ist es aber von allergrößter Wichtigkeit, daß auch in den Vereinigten Staaten eine derartige Verlängerung der Prioritätsfristen aus Art. IV der Union festgesetzt wird, und dies anzuregen und durchzusetzen, sollte nicht erst nach Abschluß des Krieges, sondern schon jetzt eine Aufgabe unserer Regierung sein.

Bekanntlich wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ein Patent dann nicht mehr erteilt, wenn in irgend einem anderen Lande eine auf den gleichen Erfindungsgegenstand gerichtete Anmeldung mehr als 12 Monate vor der amerikanischen Anmeldung eingereicht worden ist, und vor Erteilung des amerikanischen Patentes auf jene andere Anmeldung ein Patent erteilt worden ist. Es kann nun sehr leicht der Fall eintreten, daß jemand in Deutschland oder einem anderen nicht feindlichen Staate eine Anmeldung hinterlegt auf eine Erfindung, die für die industriellen Verhältnisse der Vereinigten Staaten ganz besonders wichtig wäre. Bei der Unsicherheit der Postverbindungen und sonstigen Verhältnisse (worauf Herr Dr. M a n a s s e bereits hingewiesen hat³⁾) sieht der Erfinder aber davon ab, oder es ist ihm auch unmöglich, eine entsprechende Patentanmeldung in Washington innerhalb der in Betracht kommenden Zeit zu hinterlegen. Hierbei kommen nicht nur die Überwachung und Beraubung der Posten von neutralen Ländern durch die englischen Kriegsschiffe in Betracht, sondern auch die Überwachung, die auf der deutschen Post durch militärische Sachverständige erfolgt. Ich will an dieser Stelle kein Urteil darüber fällen, ob die Prüfung von Auslandssendungen durch die maßgebenden militärischen Stellen nicht bisweilen mit einer alzu großen Schärfe ausgeführt wird; wir haben leider in diesem Kriege zu viel schlechte Erfahrungen mit der Tätigkeit feindlicher Spione gemacht, als daß man nicht einer (unter anderen Verhältnissen als überspannt zu bezeichnenden) scharfen Überwachung zustimmen müßte. Jedenfalls kann der Fall eintreten und ist auch eingetreten, daß die Unterlagen für eine amerikanische Patentanmeldung von der deutschen Post angehalten werden, weil der Gegenstand der Anmeldung nach Ansicht der prüfenden Stelle nicht zur Kenntnis des Feindes gelangen darf. Der Erfinder und manche andere können dabei der Ansicht sein, daß die betreffende Erfindung mit militärischen Angelegenheiten gar nichts zu tun hat.

Ich habe diesen Fall etwas ausführlicher behandelt, um zu zeigen, daß verschiedene Möglichkeiten vorhanden sind, die es einem Erfinder unmöglich machen, in den Vereinigten Staaten eine Patentanmeldung zu hinterlegen und ein Patent durchzubringen, bevor ein patenthinderndes Auslandsschutzrecht entstanden ist. In diesem Falle aber kann, wie gesagt, ein amerikanisches Patent nicht mehr erlangt werden.

Wenn ich vorhin Schritte unserer Regierung auch auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes schon während des Krieges als erwünscht hingestellt habe, so gilt dies auch in anderer Beziehung als hinsichtlich der Abmachungen über die Prioritätsfristen. In dieser Zeitschrift ist unlängst⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß in dem französischen Amtsblatt der Entwurf eines neuen französischen Patentgesetzes veröffentlicht worden ist. Ich kann dem hinzufügen, daß auch in Ungarn vor kurzem der Präsident des Patentensatzs, Dr. Schuster, in einem Vortrage in der Vollversammlung des ungarischen Juristenvereins Mitteilungen gemacht hat über einen neuen Patentgesetzestext (v. 1916), der durchgreifende Änderungen gegenüber dem zur Zeit geltenden Patentgesetze in Aussicht stellt (auf einige Punkte gehe ich weiter unten noch ein).

²⁾ In Holland soll ein diesbezüglicher Gesetzentwurf schon der Kammer vorgelegt sein; auch in Norwegen ein solcher zur Beratung.

³⁾ Mitteil. v. Verbande d. Patentanwälte 1915, S. 40.

⁴⁾ Angew. Chem. 29, III, 373 [1916].

⁵⁾ Im Auszuge berichtet in den Mitt. v. Verbande d. Patentanwälte, 1916, S. 46—48.