Über das Vorkommen von Kupfer in dem Stafsfurter Kalisalzlager.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Mit 1 Figur im Text.

MALAGUTI, DUROCHER und SARZEAUD¹ fanden 1850 in einigen bei St. Malo gesammelten Fucusarten Kupfer und schlossen daraus auf das Vorhandensein dieses Elementes im Meerwasser. Einen ähnlichen indirekten Nachweis erbrachte FORCHHAMMER² bei seinen umfassenden Untersuchungen über die Zusammensetzung des Meerwassers. Kupfer fand sich zu 0.0003 ‰ in einer Korallenart, es war nachweisbar in einer Tangart und in einem nicht näher definierten, grünlichen Sediment eines trüben Meerwassers aus der Polargegend. DIEULAFAIT³ gelang es, in einer mehr unmittelbaren Weise das Vorhandensein von Kupfer im Meerwasser zu zeigen; er fand in den letzten Mutterlaugen der aus Meerwasser durch Verdunstung entstandenen Salzsümpfe eine Kupfermenge, aus der er auf einen Kupfergehalt von etwa 10—12 mg in 1000 Liter Meerwasser schloß. Ebenso liefs sich in rezentem Meeresschlamm und in zahlreichen Proben südfranzösischer gipshaltiger Mergel Kupfer nachweisen. Bei der verhältnismäfsig leichten analytischen Bestimmbarkeit auch sehr kleiner Kupfermengen schien es daher für die Frage, in wie weit die in äufserst spärlicher Menge vorhandenen Schwermetalle des Seewassers in die Salzlagerstätten übergegangen sind, von Vorteil, dem Vorkommen dieses Metalles in den Lagerstätten nachzuspüren.

Als Untersuchungsmaterial dienten uns dieselben Proben aus dem Berlepschschachte zu Stafsfurt, die wir vor kurzem auf Ammoniak und Nitrat geprüft hatten⁴ und wir können, was das Vorkommen und die Probenahme anbelangt, auf die in der zitierten

¹ *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, 129; *J. prakt. Chem.* **49** (1850), 421.

² *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **155** (1865), 203.

³ *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 359.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 183.

Arbeit gemachten Angaben verweisen. Die Numerierung der Proben ist hier die gleiche, wie dort.

Der qualitative Nachweis von Kupfer gelang ohne weiteres, als man 1500 g einer Mischung der älteren Steinsalzproben Nr. 2 und 4 und der Carnallitproben 11, 12 und 13 nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse prüfte. Ausser Kupfer konnte in der Schwefelwasserstoffgruppe kein anderes Metall mit Sicherheit aufgefunden werden. Zur Orientierung über die in den älteren Steinsalzen durchschnittlich vorhandene Kupfermenge wurden insgesamt 4000 g (von den Proben 1—4 je 1000 g) in 16 Liter Wasser gelöst und der aus Anhydrit und Ton bestehende Rückstand (175 g) in vier Portionen durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung konnten durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Elektrolyse des wiedergelösten Niederschlages 2.0 mg Kupfer isoliert werden. In dem Schwefelwasserstoffniederschlag ist vielleicht auch ein wenig Blei enthalten; doch ist dieses Metall, wenn überhaupt, in kleinerer Menge, als Kupfer vorhanden. Aus dem Sodaaufschluß des Rückstandes ließen sich 1.8 mg Kupfer gewinnen; doch ergab die Analyse der zum Aufschluß benutzten Soda in zwei Versuchen 2.0 und 1.8 mg. Die Rückstände selbst enthalten also keine merklichen Mengen Kupfer; das Kupfer des älteren Steinsalzes ist in löslicher Form vorhanden.

Zur systematischen Untersuchung wurde ein colorimetrisches Verfahren benutzt, das die Anwendung von nur 200 g Salz ermöglichte. Ferner wurden die Bedingungen der Fällung von Kupfer durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart großer Salzmenngen und die Reinheit der verwandten Reagenzien einer Prüfung unterzogen.

Für die colorimetrische Bestimmung des Kupfers ist schon mehrfach die Überführung in Kupferferrocyanid verwendet worden.¹ Wir lösten den mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfidniederschlag in Salpetersäure, dampften die Lösung auf einige Tropfen ein, verdünnten mit Wasser und fällten die filtrierte Lösung abermals mit Schwefelwasserstoff. Der zweite Niederschlag wurde, wie vorher, gelöst, die Lösung auf einige Tropfen eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit 0.3 ccm einer 5%igen jedesmal frisch hergestellten Lösung von Ferrocyankalium versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Verwendet man eine ältere Lösung, so wird der Farbton nicht

¹ M. LUCAS, *Bull. soc. chim.* [3] 19 (1898), 815. — TH. BLUNT, vgl. CLASSEN, *Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie I*, (1901), S. 31.

bräunlich rosa, sondern gelblich und für den Vergleich unbrauchbar. Die Vergleichslösung enthielt in 100 ccm ebensoviel Ferrocyankalium und 0.1 mg Kupfer, das als Kupfersulfat zugefügt war. Mit dem früher zur Ammoniakbestimmung benutzten Krüssschen Colorimeter ließen sich in dieser Weise 0.1 mg Kupfer bequem bestimmen; 0.05 mg Kupfer in 100 ccm Lösung waren nachweisbar, aber nur sehr unsicher bestimmbar. Bei einem Gehalte von über 1 mg Kupfer wird die Ablesung weniger scharf; es ist dann Anwendung nur eines Teiles der Lösung ratsam.

In der zur Verwendung kommenden Salzsäure und Salpetersäure liefs sich nach dem Einengen und Verdünnen durch Schwefelwasserstoff keine Spur eines Niederschlages erhalten. Als Gefäße wurden Jenenser Bechergläser und Porzellanschalen benutzt, deren etwaiger Kupfergehalt nicht in Frage kommen kann. Zum Zerreiben der Proben diente eine eiserne Schale, die, wie ein besonderer Versuch ergab, an darin zerriebenes Material kein Kupfer abgegeben hatte. Aus der Asche zweier der benutzten Filter von 25 cm Durchmesser (Marke Munktell) konnten Spuren von Kupfer, die aber sicher weniger, als 0.05 mg betrugen, extrahiert werden. Eine unbestimmbare Menge Kupfer konnte auch in dem Rückstande aufgefunden werden, der beim Auflösen von 1000 g gewöhnlichen Kochsalzes verblieb. Aus der Lösung selbst fiel mit Schwefelwasserstoff nichts. Indessen ist diese Probe ohne weiteres nicht zuverlässig, wie die Prüfung der Fällbarkeit von Sulfid bei Anwesenheit großer Salz- mengen zeigte.

Lösungen von je 200 g reinen, durch gasförmige Salzsäure umgefällten Kochsalzes in 800 ccm Wasser wurden mit den nachstehenden Kupfermengen versetzt und analysiert, wie beschrieben.

Angewandt:	Gefunden:
0.2 mg	ca. 0.05 mg
0.5	0.35
1.0	0.77

Es entgehen also etwa 0.15 mg Kupfer der Fällung.

Die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration der Chlornatriumlösung zeigte eine Versuchsreihe, für die je 800 ccm Lösung mit 0.2 mg Kupfer verwendet wurden.

Konz. an NaCl	Cu gefunden	
	I	II
25 ‰	0.08 mg	<0.1 mg
10	0.16	0.18
5	0.20	0.20
2.5	0.20	0.20

In einer 5%igen Kochsalzlösung ist eine Beeinflussung der Löslichkeit des Kupfersulfids demnach nicht mehr merklich. Die Ursache der vergrößerten Löslichkeit in starken Salzlösungen ist hier wohl, wie sonst, in einer Komplexbildung zu suchen.

Als man 200 g käuflichen Kochsalzes in 650 ccm Wasser löste und die filtrierte Lösung vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff mittels Salzsäuregas von der Hauptmenge Salz befreite, erhielt man aus dem Filtrate eine nachweisbare, aber nicht meßbare Menge Kupfer. Aus einer Lösung von 200 g reinen Chlornatriums in 650 ccm Wasser, dem 0.1 mg Kupfer angefügt wurden, konnte nach Entfernung der Hauptmenge Salz durch Salzsäure das zugesetzte Kupfer völlig wiedergewonnen werden, wodurch die Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke endgültig erwiesen war. Bei den älteren Steinsalzproben wurde vorsichtshalber der beim Lösen verbleibende Rückstand jedesmal mit Salzsäure ausgekocht und die Lösung zum Hauptfiltrat gegeben. Ein besonderer Versuch mit einem Rückstand aus 400 g Material der Proben 1—5, der mit Königswasser ausgekocht wurde und nur etwa 0.05 mg Kupfer ergab, zeigte indessen, daß diese Vorsicht kaum nötig gewesen wäre und bestätigte die schon gewichtsanalytisch aufgefundene Tatsache, daß im älteren Steinsalze das Kupfer in wasserlöslicher Form vorliegt. In zwei Fällen wurden die Anhydritschnüre mechanisch möglichst von der Salzmasse getrennt und für sich analysiert.

Die Carnallite konnten ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Denn weder liefs sich in den von Magnesium mit Baryt oder Phosphorsäure befreiten Filtraten der Schwefelwasserstoff-fällungen noch Kupfer nachweisen, noch verhinderten 120 g Magnesiumchloridhexahydrat in 800 ccm Wasser gelöst die quantitative Fällung von 0.2 mg zugesetzten Kupfers. Aus einer aus reinen Reagenzien zusammengesetzten künstlichen Carnallitlösung, die in 800 ccm 42 g KCl, 116 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 20 g NaCl enthielt, liefsen sich 0.2 mg Kupfer durch Schwefelwasserstofffällung vollständig wiedergewinnen.

Zur Analyse der Salztone und Anhydrite waren anfänglich je 200 g fein zerriebenen Materials 1—2 Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht worden; der Extrakt war mit Wasser verdünnt, filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand, wenn erforderlich mit Salzsäure durchfeuchtet, mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren gefällt worden. Doch zeigten sich die Rückstände auch nach zweimaligem Behandeln mit Salzsäure ab-

gesehen von der Anhydritprobe Nr. 26 stets noch kupferhaltig; erst durch Behandeln mit Königswasser ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:5$) liefs sich das Kupfer völlig gewinnen. In einer zweiten Versuchsreihe wurden 50—100 g Substanz, je nach dem schon annähernd bekannten Kupfergehalte, sogleich mit 200 ccm Königswasser ausgezogen; der Extrakt wurde nach dem Eindampfen mehrere Male mit Salzsäure abgeraucht und, wie üblich, verarbeitet. Beispielsweise hatte der Salzton 19 beim fraktionsweisen Extrahieren für 200 g Einwage folgende Gehalte ergeben:

Mit HCl behandelt 1. 0.79 mg,
 „ „ „ 2. 0.25 „
 „ Königswass. behand. 0.25 ..
 Summe: 1.29 mg Cu.

Direkt mit Königswasser behandelt: 1.32 mg Cu.

Es folgt, dafs das Kupfer in den Salztonen in weniger angreifbarer, aller Wahrscheinlichkeit nach sulfidischer Form vorliegt.

In der folgenden Tabelle entsprechen die Zahlen der ersten Spalte den früher verwandten Nummern der Proben.¹ Die dritte Spalte gibt den Fundort in Metern RINNEScher Zählung an, die letzte Spalte die in 200 g Einwage gefundene Kupfermenge.

Kupfergehalt Stafsfurter Proben.

		m	mg Cu	extrahiert mit Königs- wasser
1	Älteres Steinsalz ohne die Schnüre	1	0.10	
	Anhydritschnüre		0.15	
2	Älteres Steinsalz ohne die Schnüre	2	<0.10	
4	„	30	0.11	
	Anhydritschnüre, besonders breit		0.17	
12	Dichter roter Carnallit	142	0.13	0.12
			0.11	
17	Carnallit dicht am Salzton	186	0.15	0.17
			fraktions- weise extrahiert	
19	Salzton im Kontakt	ca. 186—187	1.29	1.32
21	Harter Salzton	ca. 186—187	—	0.34
22	Schiefriger Salzton	ca. 187	0.60	0.72
23	Weicher Salzton, lehmig	ca. 190	1.00	0.96
24	Harter Salzton dicht am Anhydrit	ca. 192	—	0.88
25	Anhydrit	ca. 195	0.90	1.00
26	Anhydrit, typisch	ca. 207	0.22	0.26

¹ *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 183.

Da in einem Liter Meerwasser 35 g Salz enthalten sind, würden 200 g Salz rund 6 Litern Meerwasser entsprechen. Daraus folgt unter Zugrundelegung eines Kupfergehaltes von 0.1 mg in 200 g Einwage für 1000 Liter eines durch Auflösen der Salzlagerstätte entstandenen Meerwassers ein Gehalt von etwa 17 mg, in beachtenswerter Übereinstimmung mit DIEULAFAIT, der als unteren Grenzwert 10—12 mg Kupfer ermittelt hatte. Auffällig ist, daß die Schnüre ein wenig reicher sind, als das unmittelbar angrenzende Salz. Der Karnallit enthält nur ganz wenig mehr Kupfer als die Region des älteren Steinsalzes. Die Natur des auskrystallisierenden Salzes steht also hier offenbar in keinem näheren Zusammenhang mit der Ausscheidung des untergeordneten Bestandteiles, wie dies beim Ammoniak, das als Ammoniumkarnallit abgeschieden wird, in hohem Maße der Fall war. Dagegen finden wir hier eine sehr starke Anhäufung im Salzton, der rund zehnmal so viel Kupfer enthält, als das übrige, in seinem Kupfergehalte nicht wesentlich differenzierte Lager. Das Kupfer folgt noch einige Meter in den angrenzenden Anhydrit. Die höheren Anhydritschichten sind wieder ärmer.

Herr Prof. ZIMMERMANN hatte die Liebenswürdigkeit, uns einige weitere Proben aus Salzlagerschichten und aus dem unteren Zechstein zur Verfügung zu stellen, die in gleicher Weise auf Kupfer analysiert wurden.¹

	mg Cu in 200 g
1. Grauer Salzton aus Salzmünde bei Halle a. S., Querschlag nach S. O. 25—26 m vom Schacht. Probe von Stücken, die Muscheln enthielten und z. T. noch Bruchstücke solcher aufweisen. Tiefe 855 m . . .	2.70
2. Dolomit aus dem Hauptanhydrit im Schachte der Gewerkschaft Volkenroda bei Menterode in Thüringen, bituminös	0.50
3. Mergel aus dem unteren Zechstein, Bohrloch } 5.72 } Saline Heinrichshall. Tiefe 158 m } 5.20 }	5.46
4. Unterer Zechstein. Bohrung Mittelberg bei Kö- } 34.0 } burg. Tiefe 476 m } 36.0 }	35.0

Die Salztonprobe ist reicher als die Probe aus dem Anhydrit. Beide enthalten etwa die doppelte Menge Kupfer, wie die Stätsfurter

¹ Die Proben wurden auch qualitativ mit Diphenylamin auf Nitrat geprüft; doch alle ohne Erfolg.

Formation. Sehr reich sind die Stücke aus dem unteren Zechstein. Die Probe 4 enthielt nach der qualitativen Analyse an Metallen in größerer Menge: Al, Fe, Ca, Mg, Zn; in untergeordneter Menge: Pb, Cu, Cd, Mn.

Von geologischer Seite ist ausgesprochen worden, daß man in dem das Liegende des jüngeren Steinsalzlagers bildenden Salzton ein verkleinertes Ebenbild zu dem im Liegenden des älteren Steinsalzes vorkommenden Kupferschiefer besäße.¹ Die verhältnismäßig starke örtliche Anreicherung an Kupfer in den Salztonen paßt für diese Auffassung aufs beste. Als geologisch-chemische Ursache für die Anreicherung des Kupfers in den Tonen hätte man demnach die gleiche zu prüfen, die für den Erzgehalt des Kupferschiefers als maßgebend angesehen worden ist. Nach E. KOHLER² ist der Kupfergehalt des Lagers auf einen Adsorptionsprozeß zurückzuführen. Die in einer kupferhaltigen Lösung fallende Trübe von Ton hätte das Metallsalz adsorbiert, das in der Folge durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak in basisches und sulfidisches Salz verwandelt wäre. Es erinnert dieser Vorgang ganz an die rezente Bildung kupferhaltiger Meeresschlämme, über die DIEULAFAIT berichtet. E. KOHLER zeigte durch den Versuch, wie Kaolin Kupfersulfat aus saurerer oder ammoniakalischer Lösung adsorbiert. Dabei tritt teilweise Hydrolyse ein und die Säure des Kupfersalzes wird entsprechend in der Lösung angereichert. Überall, wo adsorbierendes Material sedimentiert wird, hat man also eine Kupferanhäufung zu erwarten; wie dies in der schwachen Anreicherung von Kupfer in den tonig-anhydritischen Schnüren der älteren Steinsalze und der stärkeren Ansammlung im Salzton sich bestätigt findet.

Quantitativ ist die Anhäufung von Kupfersulfat durch Ton in Abhängigkeit von der Konzentration der Kupferlösung noch nicht gemessen worden. Wir verwendeten den lehmigen Salzton 23 aus der Mitte der Salztonschicht, der zu einem feinen Pulver zerkleinert, durch Waschen von den wasserlöslichen Salzen befreit und unterhalb 100° getrocknet wurde. Ferner einen feinverteilten Ton, wie er in Probierlaboratorien als feuerfestes Material zur Herstellung der Kapellen benutzt wird. Beide Tonarten waren carbonatfrei. Von den Tonen wurden je 10 g mit 200 ccm einer Kupfersulfatlösung

¹ Vgl. die Tabelle der Schichtenfolge bei ZIMMERMANN, *Zeitschr. Kali* 3 (1909), 309.

² *Zeitschr. f. prakt. Geologie* 11 (1903), 49. — BEYSLAG, KRUSCH und VOGT, Lagerstätten I, 1, S. 182, Stuttgart 1909.

verschiedenen Gehaltes 4 Stunden geschüttelt, nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß in dieser Zeit sicher der Endzustand erreicht ist. In der Hälfte der abgeklärten Flüssigkeit wurde elektrolytisch das Kupfer bestimmt; nur bei den beiden ersten Versuchen mit sehr kupferarmen Lösungen wurde colorimetrisch auf Kupfer geprüft. Die Ergebnisse werden, da die Menge des aufgenommenen Kupfers relativ klein ist und aus der Differenz bestimmt wird, nur für nicht allzugroße Überschüsse an Kupfer hinreichend genau, weswegen es

Aufnahme von Kupfer durch Salzton.

Angew. Cu in 200 ccm in g	Nicht aufgenommenes Cu in g	Aufgenommenes Cu in g
0.0200	0	0.0200
0.2000	0.1380	0.0620
0.5000	0.4296	0.0704
1.0000	0.9230	0.0770
2.0000	1.9144	0.0856
3.0000	2.9142	0.0858

Aufnahme von Kupfer durch feuerfesten Ton.

Angew. Cu in 200 ccm in g	Nicht aufgenommenes Cu in g	Aufgenommenes Cu in g
0.0200	0.0080	0.0120
0.2000	0.1760	0.0240
0.5000	0.4740	0.0260
1.0000	0.9720	0.0280
2.0000	1.9650	0.0350
3.0000	2.9640	0.0360

sich empfiehlt, mit dem Kupfergehalt der Ausgangslösung nicht über 3 g für 200 ccm hinauszugehen.

Die Kurven (Fig. 1), welche die Abhängigkeit von aufgenommenem und freiem Kupfer darstellen, entsprechen nicht völlig einer gewöhnlichen Adsorptionskurve. Bei der Kompliziertheit der Bindung des Kupfersalzes, die mit einer hydrolytischen, also chemischen Spaltung des gelösten Stoffes Hand in Hand geht, ist eine so reine Beziehung auch nicht zu erwarten. Charakteristisch ist die vergleichsweise stark hervortretende Aufnahmefähigkeit des Salztons, wodurch somit auf synthetischem Wege bestätigt wird, was die Analyse hatte erwarten lassen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Verbandes zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten ausgeführt.

Clausthal i. H., Königliches Betriebslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1909.