

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 1.

5. Januar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohenstr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, 1. **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Precht: Die Entwicklung der Kaliindustrie 1.
E. Jänecke: Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser 7.
M. Bodenstein: Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft 14.
G. Lunge und R. Stierlin: Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen 21.
Fr. Krull: Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren 28.
Bekanntmachung betr. Sammlung chemischer Analysen von Gesteinen, Bodenarten und Grundwässern 30.

Referate:

Anordnung der Referate 31; — Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, Wasserversorgung und Hygiene 32; — Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 35.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Kristiania: Gewinnung von Salpetersäure und Nitraten aus Luft nach Birkeland und Eyde 37; — Wien; — Berlin; — Hamburg; — Wittenberg; — Königsberg; — Handelsnotizen 39; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 40; — Bücherbesprechungen: A. v. Baeyers gesammelte Werke 41; — Patentlisten 42.

Verein deutscher Chemiker:

Mittelfränkischer Bezirksverein: Dr. Leidel: Über Metallfärbung; — Prof. Dr. Busch: Eine neue Synthese von Endimotriazolen; — Dr. Henrich: Über Marckwalds Radiotellur 46; — Bezirksverein Belgien: C. W. Stachow: Über Wißventile 48.

Die Entwicklung der Kaliindustrie.

Zur Erinnerung an die vor 50 Jahren erfolgte bergmännische Erschließung des Staßfurter Kalisalzlagerns.

Von H. PRECHT-Neustaßfurt.

(Eingeg. d. 9./12. 1905.)

Vor etwa 4 Jahren veranstaltete die Königlich-preussische Berginspektion zu Staßfurt im Auftrage Seiner Exzellenz des Herrn Ministers für Handel und Gewerbe aus Anlaß des fünfzigjährigen Bestehens des Staßfurter Salzbergbaues eine Feier, bei welcher die Vertreter der verschiedenen Behörden und sämtlicher Kaliwerke anwesend waren. Diese Feier galt der Erinnerung an den Tag St. Barbara (Schutzpatronin des Bergbaues), den 4. Dezember, an welchem im Jahre 1856 das Abteufen des ersten Schachtes in der Stadt Staßfurt in der Nähe der Bode begonnen und derselbe zu Ehren des Handelsministers von der Heydt auf dessen Namen getauft wurde. Es waren etwa 4 Jahre erforderlich, um den Schacht bis an das Kalisalzlager abzuteufen. Bei einer Teufe von $122\frac{1}{4}$ Lachtern = 255,5 m erreichte man Anfang Januar 1856 unter dem Salztone das Kalisalzlager, und zur Erinnerung an dieses Ereignis, welches man wohl als das wichtigste in der Geschichte des deutschen Kalisalzbergbaues

betrachten kann, erlaube ich mir, den Vereinsmitgliedern und Freunden des Vereins zum 50jährigen Jubiläum der Erschließung des Kalisalzlagerns folgendes Gedenkblatt zu widmen.

Im ersten Vierteljahre 1856 wurde der Schacht v. d. Heydt durch das Kalisalzlager bis zu dem darunter liegenden Steinsalz weiter abgeteuft und dabei ca. 6000 dz Kali als wertloser Abraum auf die Halde gestürzt. Das Ziel, welches damals von der Bergwerksverwaltung verfolgt wurde, war auf die Gewinnung des Steinsalzes gerichtet, und daher bemühte man sich, im Steinsalzlager so schnell wie möglich einen Bergbau zu betreiben. Auch trug man sowohl bei der Berg- und Salineninspektion wie bei dem Oberbergamte Bedenken, die leicht löslichen Kalisalze durch Bergbau zu gewinnen; erst die Bemühungen des damaligen Chefs der preussischen Bergverwaltung, Krug von Nidda, erwirkten die Ermächtigung des Handelsministers (Erlaß vom 13. November 1858), die Abraumsalze durch einen Querschlag aufzuschließen. Als man jedoch in diesem Querschlage eine gesättigte Lauge und Schlagwetter antraf, stellte man den Betrieb wieder ein, und dadurch wurden die Aufschlußarbeiten um etwa $1\frac{1}{2}$ Jahre hinaus-

geschoben. Nachdem die Laugenzuflüsse sich nach und nach verlaufen hatten, entschloß man sich im März 1860 dazu, den angefangenen Querschlag fortzusetzen und die Kalisalzlagerstätte näher zu untersuchen. Diese Arbeit lieferte eine große Menge explosiver Gase.

Inzwischen waren mit dem im Jahre 1856 beim Abteufen des Schachtes gewonnenen Kalisalze Versuche angestellt, dasselbe sowohl zur Fabrikation als auch in der Landwirtschaft zu verwenden. Besonders zeigte der Oberberghauptmann Krug von Nidda Interesse für die Nutzbarmachung der Kalisalze und auch der damalige Chemiker der Zuckerfabrik in Staßfurt, Dr. Adolf Frank, bemühte sich sehr um die Verwertung des Carnallits zur Darstellung von Chlorkalium, aber erst im Jahre 1861 gelang es ihm, von einem Hamburger Hause, Philippi & Speier, das für eine Fabrikanlage erforderliche Kapital zu erhalten. Er begann mit dem Bau der Fabrikanlage im Mai 1861 und eröffnete den Betrieb am 1. Oktober desselben Jahres. Gleichzeitig befaßte sich auch die Firma Vorster & Grüneberg in Köln, die in Kalk bereits eine Fabrik für Kalisalpeter und Pottasche besaß, mit dem Bau einer in größerem Maßstabe angelegten Fabrik, welche im Januar 1862 unter Michels in Betrieb kam. In demselben Jahre wurden noch zwei weitere Fabriken in Staßfurt begründet, welche sämtlich aus Kalirohsalz, einem Gemenge von Carnallit, Kieserit und Steinsalz, Chlorkalium darstellten.

Die weitere Entwicklung der Chlorkaliumfabrikation fand vorzugsweise in unmittelbarer Nähe von Staßfurt im Herzogtum Anhalt statt, wo die anhaltische Regierung infolge der auf preußischer Seite erzielten günstigen Aufschlüsse zwei Schächte abteufen ließ und dadurch die Begründung der Gemeinde „Leopoldshall“ herbeiführte. Der Ausgangspunkt für diese beiden Schächte, deren Bau am 1. Juli 1858 auf freiem Felde, etwa 2000 m südöstlich von den Staßfurter Schächten begonnen wurde, war so glücklich gewählt, daß man in verhältnismäßig kurzer Zeit das Salzlager erreichte. In der Umgegend dieser Schächte wurden in wenigen Jahren zahlreiche Fabriken erbaut, und bereits 1870 hatte die Fabrikation von Chlorkalium eine solche Ausdehnung angenommen, daß damit der Bedarf für die Industrie zur Darstellung von Kalisalpeter und Pottasche sowie anderer Kalisalze vollkommen gedeckt werden konnte. Bis 1870 stieg die Zahl der Fabriken auf etwa 30, von denen mehrere unter Bildung von Aktiengesellschaften vereinigt wurden.

Das gewonnene Chlorkalium wurde fast ausschließlich für die Weiterverarbeitung in anderen chemischen Fabriken verwendet, denn gleichzeitig mit dem Bau der Staßfurter Chlorkaliumfabriken wurden an der unteren Elbe und am Rhein Salpeterfabriken begründet, und auch die Darstellung der Pottasche nach dem Le Blancschen Prozeß wurde bereits in dieser Zeit in verschiedenen Gegenden Deutschlands aufgenommen. Der Absatz von Kalisalzen für landwirtschaftliche Zwecke machte dagegen nur sehr langsame Fortschritte. Die Chlorkaliumfabriken versuchten zwar, die Abfallprodukte der Chlorkaliumfabrikation zu trocknen und als gemahlenes Kalidüngesalz in den Handel zu bringen, aber die Einführung desselben in die Landwirtschaft ging nur sehr langsam von statten. Besonders bemühte sich Dr. A. Frank, die Kalidüngung einzuführen, und hatte sich zu diesem Zwecke auch an den Altmeister der Chemie, Justus von Liebig, gewandt. In einem Briefe, den Liebig am 26. Februar 1865 von München aus an Dr. Frank in Staßfurt schrieb, heißt es: „Das Kalisalzlager in Staßfurt ist ein großes Glück für unsere Landwirte und Rübenbauer“.

Im Jahre 1865 wurde im anhaltinischen Bergwerke zu Leopoldshall das neue Mineral, der Kainit, in ausgedehnter Lagerstätte entdeckt, und es zeigte sich, daß dasselbe für landwirtschaftliche Zwecke besser verwendbar war, als das in Fabriken aus Abfallprodukten dargestellte Düngesalz. Die Gewinnung von Kainit entwickelte sich in den ersten Jahren derartig, daß 1871 ca. 326 000 dz gefördert wurden; die Förderung zeigte aber alsdann wieder einen erheblichen Rückgang, und erst durch die Aufschließung dieses Minerals im Salzbergwerk Neu-Staßfurt nahm die Verwendung des Kainits als Düngemittel einen erneuten Aufschwung. Durch eine geschickte kaufmännische Tätigkeit und durch eine neue Untersuchungsmethode, welche gestattete, den Kaligehalt im Kainit schnell zu bestimmen und somit eine scharfe Kontrolle über die geförderten Produkte auszuüben, stieg der Absatz sehr rasch. Im dritten Jahre der Kainitförderung (1880) betrug der Absatz in Neu-Staßfurt bereits 822 000 dz. Ich habe diesen Aufschwung in der Kalidüngung miterlebt und noch in freudiger Erinnerung.

Die Kalidüngung nahm jetzt mit Riesenschritten zu. Sie wurde wesentlich gefördert durch zwei hervorragende Landwirte in der Altmark, Rimpau in Cunrau und Schultz in Lupitz. Rimpau, der Begründer der Moorkultur, erzielte auf den Moordämmen

und S c h u l t z auf leichtem Sandboden die großartigsten Resultate durch die Kainitdüngung. Beide erhielten infolge ihrer Verdienste für die Landwirtschaft die goldene Medaille. Durch scharfsinnige Beobachtungen in seinem landwirtschaftlichen Betriebe kam S c h u l t z-Lupitz zu der Ansicht, daß die Pflanzen, insbesondere die Leguminosen, durch eine intensive Düngung mit Kainit und Phosphorsäure den Luftstickstoff aufnehmen und für das Pflanzenwachstum nutzbar machen können. Er berichtete über seine Beobachtungen zuerst am 3. Februar 1882 im landwirtschaftlichen Verein zu Gardelegen und veröffentlichte sie in einer Schrift: „Die Kalidüngung auf leichtem Boden, ein Wort der Erfahrung an seine Berufsgenossen“, welche 1884 bereits in dritter Auflage erschien. Aus dieser Schrift möchte ich hier an dieser Stelle zwei Sätze mitteilen, um zu zeigen, mit welcher Schärfe S c h u l t z-Lupitz die Bedeutung der Kalidüngung erkannte. Es heißt Seite 25: „Der Kainit ist das Hauptmittel, um den Stickstoff, diesen vagabondierenden Luftstoff und großen Lebensträger, festzuhalten und für das Pflanzenwachstum nutzbar zu machen“, und Seite 81: „Die Kalifrage ist heute nicht mehr allein eine Frage des Ersatzes des Kalistoffes im Boden, sondern sie ist im eminenten Sinne heute eine Stickstofffrage, eine Frage geworden, wie man überall, in jeglicher Wirtschaft, sich diesen teuersten aller Pflanzennährstoffe, diesen Lebensträger, selbst erarbeiten und zu Rate zu halten vermag“. Das von S c h u l t z-Lupitz verfolgte Wirtschaftssystem wurde aber von seiten der Agrikulturchemiker stark angegriffen; z. B. veröffentlichte der Direktor des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Göttingen, Prof. Dr. G. D r e c h s l e r, über das Wirtschaftssystem in Lupitz 1884 eine umfangreiche Schrift, in welcher dasselbe angegriffen und für die Dauer als nicht anwendbar bezeichnet wurde. Er hielt an der damals allgemein gültigen Ansicht fest, daß Pflanzen Luftstickstoff nicht aufzunehmen vermögen. Aber nur wenige Jahre vergingen, bis die Erfahrungen von S c h u l t z-Lupitz in seiner praktischen Landwirtschaft durch die Vertreter der Wissenschaft bestätigt wurden, denn im Jahre 1886 veröffentlichte Prof. Dr. H e l l r i e g e l in Bernburg auf der Naturforscherversammlung in Berlin seine epochemachende Forschung der Assimilation von Luftstickstoff durch die Knöllchen der Leguminosen. Die H e l l r i e g e l'schen Untersuchungen fanden unter den Agrikulturchemikern bald Anerkennung, und wenige Monate nach der Naturforscherver-

sammlung veröffentlichte Prof. Dr. J. K ö n i g in Münster i. Westf. seine preisgekrönte Arbeit über die Frage: „Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren?“, in welcher er auf Seite 43—50 über die H e l l r i e g e l'schen Versuche berichtete. Er schließt diesen Bericht mit folgenden Worten: „Aus diesen höchst interessanten und bedeutsamen Versuchen H e l l r i e g e l's ergaben sich folgende Schlußfolgerungen:

Die Papilionaceen sind mit ihrem Bezug an Stickstoffnahrung nicht einzig auf den Boden angewiesen; die Stickstoffquellen, welche die Atmosphäre bietet, haben für diese Pflanzenfamilie die allerhöchste Bedeutung; sie können allein schon genügen, dieselbe zu einer normalen und üppigen Entwicklung zu bringen.

In der geringen Menge gebundenen Stickstoffes, welche sich in der Luft vorfindet, ist die Nährquelle nicht — oder wenigstens bei weitem nicht allein — zu suchen. Die Papilionaceen besitzen vielmehr die Fähigkeit, sich den freien Stickstoff der Luft für ihre Lebenszwecke nutzbar zu machen, und bestehen die sog. Leguminosenknöllchen und die dieselben bewohnenden Mikroorganismen zu der Ernährung der Papilionaceen, insbesondere zu der Assimilation des Stickstoffes in enger, tätiger Beziehung“.

Das Wirtschaftssystem von S c h u l t z-Lupitz, welches darin besteht, daß man nur mit Kali und Phosphorsäure düngt und künstlichen Stickstoffdünger nicht verwendet, ist also durch H e l l r i e g e l wissenschaftlich bestätigt worden und hat zur Ausdehnung der Kalidüngung auf leichtem Boden erheblich beigetragen. Für den Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker dürfte es wohl angemessen sein, daß man sich Anfang Oktober 1911 des 25 jährigen Jubiläums der H e l l r i e g e l'schen Veröffentlichungen erinnert und damit gleichzeitig auch das 50 jährige Jubiläum der Inbetriebsetzung der ersten Kalifabrik verbindet.

Trotz der Assimilation des freien Stickstoffes aus der Luft durch die Pflanzen behält die künstliche Düngung mittels Salpeter, Ammoniaksalz, Kalkstickstoff und anderer stickstoffhaltiger Düngemittel seine volle Bedeutung, und die Kaliindustrie wird jede neue Erfindung zur Überführung des atmosphärischen Stickstoffes in Stickstoffverbindungen mit Freuden begrüßen, wenn es gelingt, den künstlichen Stickstoffdünger zu billigem Preise herzustellen. Ebenso ist es selbstverständlich, daß jede Zunahme der

Düngung mittels Phosphorsäure für die Kalidüngung fördernd wirkt. Die Kalidüngung würde nicht die Bedeutung erlangt haben, wenn nicht die Phosphorsäuredüngung erhebliche Fortschritte gemacht hätte, und die Berichte über die Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins deutscher Düngerfabrikanten am 26. Januar 1905 gaben ein getreues Bild über die Zunahme der Superphosphatfabrikation in den letzten 25 Jahren. Ferner hat die großartige Erfindung der Entphosphorung des Eisens zur Entwicklung der Kalidüngung erheblich beigetragen, denn das Thomasphosphatmehl ist diejenige Phosphorsäurequelle, welche bei der Kalidüngung am meisten verwendet wird.

Von 1861—1880 wurde die Produktion der Kalibergwerke und Kalifabriken in freier Konkurrenz verkauft. Als aber neben den beiden fiskalischen zwei Privat-Bergwerke, Douglashall bei Westeregeln und Neu-Staßfurt, in Betrieb gekommen waren, stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Absatz- und Preisverhältnisse durch ein Syndikat zu regeln, um einer Preisschleuderei mit dem wertvollen Naturprodukte, worüber nur Deutschland verfügt, vorzubeugen. Es wurden verschiedene Syndikate, 1880 auf 4, 1884 auf 5, 1888 auf 10, 1899 auf 3, 1902 auf 3 und 1905 auf 5 Jahre abgeschlossen. Durch die Bildung der Syndikate war die Rentabilität der Kaliwerke bisher eine günstige und immer weitere Kreise der Kapitalisten und Spekulanten befaßten sich mit der Gründung neuer Bergwerke. Die Anzahl der Kaliwerke ist rapide gewachsen, und es mußte daher vom Kalisyndikat stets für erneuten Absatz gesorgt werden. Da die Anwendung der Kalisalze in der Industrie beschränkt ist und, wie schon hervorgehoben, der Bedarf durch die Ende der 70er Jahre bestehenden Fabriken bereits gedeckt werden konnte, so mußte ein erhöhter Absatz in der Landwirtschaft gesucht werden. Die Verwendung des Chlorkaliums für die Darstellung von Pottasche und Kalihydrat hat zwar in den letzten 10 Jahren zugenommen, aber dagegen ist der Absatz für andere Produkte, wie z. B. Kalisalpeter, Kaliumchromat usw. zurückgegangen, so daß die Industrie nur einen mäßigen Mehrverbrauch an Kalisalzen zu verzeichnen hat. Der landwirtschaftliche Konsum stieg dagegen bedeutend, wie aus den jährlich mitgeteilten Zahlen des Kalisyndikats (diese Z. 1905, S. 875) zu ersehen ist. Vergleicht man den Absatz aller Kaliprodukte nach ihrem Gehalt an reinem Kali, so ergibt sich, daß etwa 80% in der Landwirtschaft und 20% in der Industrie verbraucht werden. Der absoluten

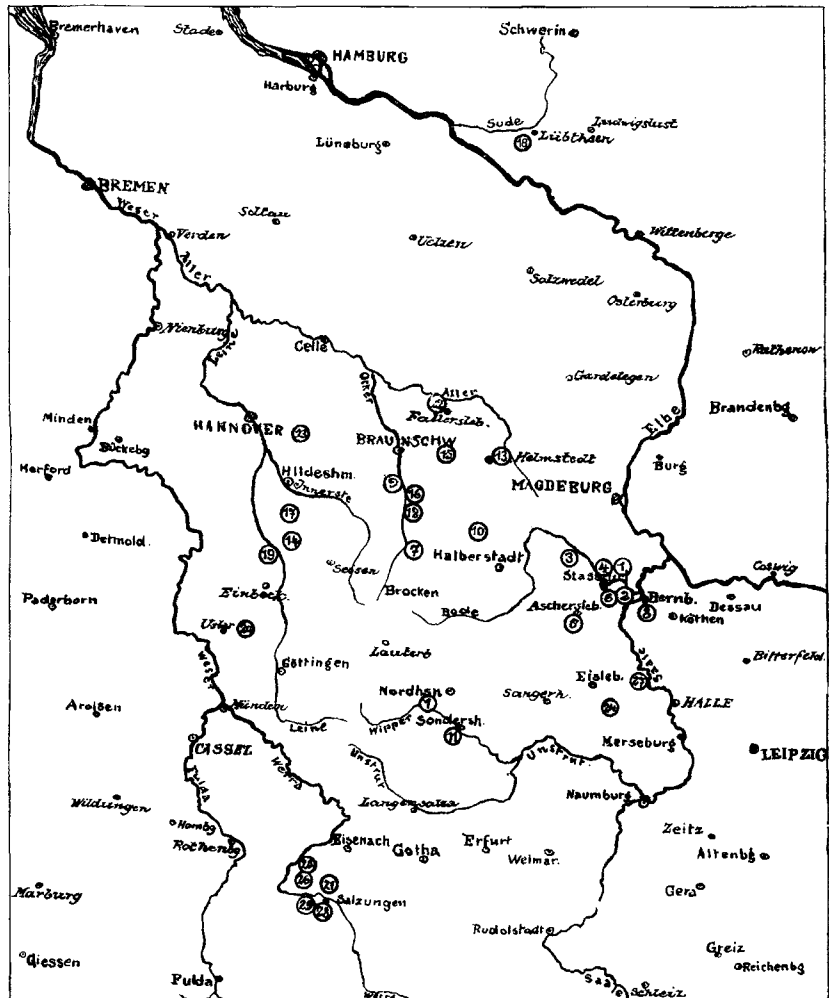
Menge nach aber finden mehr als 90% für landwirtschaftliche Zwecke Verwendung, da man erhebliche Mengen Kalirohsalze mit niedrigerem Kaligehalt als Kalidünger austreut. Dieser große Aufschwung in dem Verbrauch an Kali als Pflanzennährstoff ist außer den bereits erwähnten Umständen zurückzuführen auf die Tätigkeit der Agrikulturabteilung des Kalisyndikats in Verbindung mit den landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Die hervorragendsten Agrikulturchemiker (ich nenne nur die Namen Hellriegel, Maercker, Fleischer und Wagner) haben mit großem Erfolge die Wirkung des Kalidüngers auf die Kulturgewächse studiert und ihre Beobachtungen in zahlreichen Schriften veröffentlicht. Auch der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft gebührt ein großes Verdienst an der Einführung und dem Vertrieb der Kalisalze, wodurch sie erhebliche Einnahmen erzielte, welche für Düngungsversuche und für die großen landwirtschaftlichen Wanderausstellungen Verwendung fanden. In der Agrikulturabteilung des Kalisyndikats sind viele Agrikulturchemiker tätig, welche in allen Ländern die erzielten Resultate der Düngungsversuche zusammenstellen und in den Sprachen der meisten Kulturländer veröffentlichen. Es sind bis jetzt 1034 Schriften bearbeitet und zum größten Teil mit vorzüglichen Abbildungen über die Wirkung der Kalisalze ausgestattet worden, die zur Belehrung der Landwirte dienen.

Nachdem ich in vorstehendem die Grundlagen für die Entwicklung der Kaliindustrie dargelegt habe, komme ich jetzt auf die weitere Entstehung der Kaliwerke zurück. Von der ursprünglichen Kalifundstätte ging man zur weiteren Aufschließung der Kalisalzlagern am Nordrande des Harzes entlang. 1883 kam das Kalisalzbergwerk Aschersleben in Betrieb, und 1886 wurde zuerst in der Provinz Hannover bei Vienenburg von der Gewerkschaft Hercynia Kalisalz gefördert. Die deutschen Solvaywerke errichteten im Herzogtum Anhalt ein neues Kalisalzbergwerk, welches sie 1889 fertig stellten, und 1891 wurde im Herzogtum Braunschweig das erste Kalisalzbergwerk Thiederhall bei Wolfenbüttel betriebsfertig. Die weiteren Begründungen der Kaliwerke fanden vorzugsweise nördlich und westlich vom Harze statt, und südlich vom Harze wurde zu jener Zeit, vor 10 Jahren, nur ein Werk betriebsfertig, die Gewerkschaft Glückauf bei Sondershausen, und zwar in einem Gebiete, wo sich in neuester Zeit eine rapide Entwicklung der Kaliindustrie gezeigt hat. Auch südwestlich vom Thüringer Walde, an

der Werra, wurden Kalisalze erbohrt und eine Anzahl Werke begründet, die aber erst in diesem Jahrhundert den Betrieb eröffnet haben. Das Gebiet der Kalisalzablagerungen hat sich somit als ein sehr umfangreiches erwiesen und erstreckt sich gegenwärtig von der Werra bis Mecklenburg, wo neben dem Kalisalzbergwerk in Jessenitz ein zweites Werk in Lübbtheen in Betrieb gekommen ist. Die nebenstehende Tabelle gibt an, in welcher Reihenfolge die gegenwärtig zum Kalisyndikat gehörenden Werke demselben beigetreten sind, und die mit den laufenden Nummern versehene Karte zeigt die geographische Lage der 28 ältesten Kaliwerke.

1. Königl.-preussisches Salzbergwerk zu Staßfurt und Bleicherode.
2. Herzogl. - anhaltisch. Salzbergwerk zu Leopoldshall.
3. Aktiengesellschaft konsol. Alkaliwerke z. Westeregeln.
4. Gewerkschaft Neu-Staßfurt bei Staßfurt.
5. Aktien - Ges. Kaliwerke Aschersleben zu Aschersleben.
6. Gewerkschaft Ludwig II zu Staßfurt.
7. Gewerkschaft Hercynia zu Vienenburg.
8. Aktiengesellschaft Deutsche Solvaywerke zu Bernburg.
9. Aktiengesellschaft Thiederhall zu Thiede.
10. Gewerkschaft Wilhelmshall zu Anderbeck.
11. Gewerkschaft Glückauf bei Sondershausen.
12. Gewerkschaft Hedwigsburg bei Hedwigsburg.
13. Gewerkschaft Burbach zu Beendorf bei Helmstedt.
14. Gewerkschaft Carlsfund zu Groß-Rhüden.

15. Gewerkschaft Beienrode bei Königs-lutter.
16. Gewerkschaft Kalisalzbergwerk Asse zu Wittmar.
17. Aktiengesellschaft Kaliwerke Salzdetfurth zu Salzdetfurth.
18. Aktiengesellschaft Mecklenburgische Kali-Salzwerke Jessenitz zu Jessenitz.
19. Gewerkschaft Hohenzollern bei Freden.
20. Gewerksch. Justus I zu Volpriehausen.



21. Gewerkschaft Kaiseroda zu Tiefenort.
22. Gewerkschaft Einigkeit zu Ehmten.
23. Gewerkschaft Hohenfels zu Hohenfels.
24. Kalisalzbergwerk der Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft.
25. Gewerkschaft Alexandershall zu Berka a. d. Werra.
26. Gewerkschaft Wintershall zu Heringen a. d. Werra.
27. Gewerkschaft Johannashall bei Beesenstedt.
28. Gewerkschaft Heldburg b. Salzgungen.

Gegenwärtig herrscht in der Kaliindustrie eine solche Gründerperiode, wie sie in anderen Industriezweigen wohl kaum vorgekommen ist, und wenn auch durch die Gründungen bereits manches verfehlte Unternehmen entstanden ist und noch entstehen wird, so kann man aber schon jetzt annehmen, daß die Anzahl der Kaliwerke innerhalb 10 Jahren sich mindestens verdoppelt. Schon jetzt sind mehrere Werke betriebsfertig, die die Förderung im nächsten Jahre aufnehmen werden. Es ist wohl kaum denkbar, daß der Verbrauch der Kalisalze in der Landwirtschaft in gleichem Maße steigt, und wenn die Förderung der einzelnen Werke so gering wird, daß sich der Betrieb kaum lohnt, und eine Verständigung bei der größeren Anzahl der Werke immer schwieriger wird, so ist wohl die Befürchtung vorhanden, daß eine freie Konkurrenz eintreten und damit vielleicht der Ruin der Kaliindustrie herbeigeführt wird. In welcher Weise dann die Entwicklung der Kaliindustrie verlaufen wird, läßt sich gegenwärtig noch nicht übersehen.

Das bei dem ersten Aufschluß der Kalisalze im Jahre 1856 geförderte Rohsalz, der Carnallit, ist auch gegenwärtig noch das Hauptprodukt der meisten Kaliwerke, und nur in wenigen Bergwerken sind die durch Zersetzung des Carnallits entstandenen sekundären Salze ausschließlich vorhanden. Der Carnallit bildet seit Anfang der Kaliindustrie das hauptsächlichste Rohmaterial für die Verarbeitung der Kalisalze zu reineren Produkten, und nur in einigen Fabriken wird das sekundäre Hartsalz verarbeitet. Das gemahlene Rohsalz, welches ohne chemische Verarbeitung für die Landwirtschaft in einer Menge von jährlich etwa 18 000 000 dz in den Handel kommt, besteht gegenwärtig zum größten Teil aus Hartsalz, während der in den früheren Jahren ausschließlich gelieferte Kainit, welcher an dem Ausgehenden der Kalisalzlagertstätten vorkommt, jetzt in geringerer Menge abgebaut wird. Der Kainit ist nur mit Steinsalz verunreinigt, während das Hartsalz aus drei Mineralien, Sylvin, Kieserit und Steinsalz besteht. Der Kaligehalt ist in den meisten Fällen der gleiche, etwa $12\frac{1}{2}\%$ reines Kali. In der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die beiden Produkte nur im Wasser- und Chlornatriumgehalt. Der Wassergehalt im Kainit ist etwa 10% höher als im Hartsalz; dafür hat das Hartsalz einen um 10% höheren Chlornatriumgehalt. Außer dem Kalirohsalz wird selbstverständlich für die Landwirtschaft eine große Menge fabrikatorisch gewonnener hochprozentiger Kalisalze geliefert. Es kommen Düngesalze mit 20, 30

und 40% Kali in den Handel, und ferner werden in erheblichem Umfange Chlorkalium, Kaliummagnesiumsulfat und Kaliumsulfat verwendet. Die Agrikulturabteilung des Kalisyndikates gibt darüber Aufschluß, welches von den genannten Kalidüngesalzen am besten Verwendung findet, wobei die Art der Kulturpflanzen, die Bodenverhältnisse, Preise und Transportkosten zu berücksichtigen sind.

Der gemahlene Carnallit wird infolge seines hohen Chlormagnesiumgehaltes und der hygroskopischen Eigenschaften als Düngesalz nur wenig verwendet. Da er im Vergleich zum Kainit und Hartsalz als minderwertig betrachtet wird, so ist im Syndikatsvertrage vorgesehen, wann ein Salzgemisch als Carnallitsalz oder als Nichtcarnallitsalz anzusprechen ist. Zu diesem Zweck ist in den Syndikatsverträgen seit 1899 eine Untersuchungsmethode vorgeschrieben, die ich bereits 1879 in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht hatte, und die darauf begründet ist, daß man das Chlormagnesium des Carnallits in absolutem Alkohol lösen kann, während sämtliche in den Handel kommende Nichtcarnallitsalze kein in Alkohol lösliches Chlormagnesium enthalten. Durch Titrierung des in Alkohol löslichen Chlors läßt sich diese durch das Syndikat vorgeschriebene Untersuchungsmethode rasch ausführen. Für die Bestimmung des Kaligehaltes gibt es bisher keine Titriermethode, sondern sämtliche Kalibestimmungen müssen gewichtsanalytisch ausgeführt werden. Man verwendet aber gegenwärtig zur Fällung des Kalis in den meisten Fällen Überchlorsäure an Stelle des früher verwendeten Platinchlorids.

Für die Verarbeitung der Kalisalze sind die chemischen Grundlagen seit 1861 kaum verändert worden, und nur die dazu verwendeten mechanischen Einrichtungen zeigen gegenwärtig ein ganz anderes Bild als die der von 1860—1870 erbauten Chlorkaliumfabriken. Es würde aber zu weit führen, die Einzelheiten an dieser Stelle zu beschreiben. Das Kaliumsulfat, welches jetzt zu Düngungszwecken in erheblichem Maße verwendet wird, stellt man ausschließlich durch Wechselzersetzung von Chlorkalium mit Magnesiumsulfat in wässriger Lösung dar, während es früher in den nach dem Le Blanc'schen Prozeß arbeitenden Pottaschefabriken durch Zersetzung des Chlorkaliums mittels Schwefelsäure gewonnen wurde. Die in mehreren Fabriken betriebene Pottaschefabrikation nach dem Le Blanc'schen Prozeß ist fast vollständig eingestellt worden und dafür der Magnesia - Pottasche - Prozeß des Salzberg-

werkes Neu-Staßfurt an die Stelle getreten, welcher es ermöglicht, das Kaliumcarbonat direkt aus Chlorkalium in wässriger Lösung in großer Reinheit darzustellen.

Von den wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Kaliindustrie sind die umfangreichen Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers von Prof. Dr. J. H. v a n 't H o f f , welche in den Sitzungsberichten der Königlich preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veröffentlicht wurden, an erster Stelle zu erwähnen. v a n 't H o f f begann diese Arbeiten 1896, und das erste Heft erschien am 11. Februar 1897, Seite 69 der genannten Berichte. Von dieser Arbeit wurden von 1897—1905 42 Hefte veröffentlicht. Die Untersuchungen, bei denen Herr Prof. v a n 't H o f f von einer größeren Anzahl seiner Schüler, insbesondere von Herrn Prof. Dr. W. M e y e r h o f f e r unterstützt wurde, werden etwa noch 1½ Jahre fortgesetzt. Der erste Teil derselben ist in dem Werke: „Die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen von J. H. v a n 't H o f f , Braunschweig 1905“, zusammenhängend erschienen, und die Fortsetzung wird im zweiten Bande veröffentlicht, in welchem auch die Kalksalze und borsäuren Salze berücksichtigt werden. Ein eingehender Bericht über die v a n 't H o f f s c h e n Arbeiten würde hier zu weit führen. Auch werden diese Untersuchungen voraussichtlich in einem Referate über den Vortrag: „Die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser“, den Herr Privatdozent Dr. E r n s t J ä n e c k e in dem Bezirksverein Hannover des Vereins deutscher Chemiker am 10. Dezember gehalten hat, berücksichtigt. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die Mitglieder des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt bereits die Freude hatten, den ersten Teil der umfangreichen Untersuchungen von Herrn Prof. v a n 't H o f f selbst durch einen Vortrag in Staßfurt am 17. März 1901 zu hören.

Neustaßfurt, den 12. Dezbr. 1905.

Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser.

Vortrag, gehalten am 10./12. 1905.

Von Dr. E R N S T J Ä N E C K E , Privatdozent.

(Eingeg. d. 16./12. 1905.)

Meine Herren! Es ist mir der sehr ehrenvolle Auftrag zu teil geworden, hier über das Entstehen der Kalilager aus dem Meer-

wasser zu berichten. Es steht wohl außer allem Zweifel, daß die Salzlager wirklich durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind. Die Salzmenge jedoch, welche im Meerwasser enthalten ist, ist verhältnismäßig so gering, daß es nicht möglich erscheint, daß die Salzlager durch einfaches Austrocknen der Meere entstanden sind. Ein Meer von 5000 m Tiefe würde beispielsweise durch Austrocknen zu einem Salzlager von noch nicht 100 m Mächtigkeit Veranlassung geben. Man erklärt sich daher die Bildung der Salzlager nach O c h s e n i u s so, daß in Buchten ein stärkeres Verdunsten vor sich ging, und diesen Buchten durch das Meer stets neue Mengen Salz zugeführt wurden. Eine Barre verhinderte das Zurückfließen der konzentrierten Laugen in das Meer, und dadurch war es möglich, daß sich derartig große Salzlager bilden können, wie wir sie jetzt vorfinden. Einen ähnlichen Vorgang kann man noch jetzt an der Bucht Karabugas im Kaspischen Meere beobachten. Nach Berechnung von v. B a e r werden dieser täglich 350 000 t Salze zugeführt. Ich möchte nun aber mehr den inneren Vorgang beim Verdunsten betrachten und meine Aufgabe zunächst dahin formulieren: wie ist es möglich, daß aus einer Lösung, welche auf 1000 g 27 g Kochsalz, 0,7 g Chlorkalium, 3,4 g Chlormagnesium, 2,5 g schwefelsaures Magnesium und 1,4 g schwefelsauren Kalk enthält, beim Verdunsten bei 25° Salzlager haben entstehen können, und welcher Art sind dieselben? Ich lasse also die anderen Salze, welche in noch geringerem Maße im Meerwasser enthalten sind, wie beispielsweise die borsäuren Salze und die Bromide, außer acht, besonders auch deshalb, weil die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen sind. Ich möchte die Untersuchung derart durchführen, daß ich nacheinander das Verhalten von Lösungen untersuche, welche zunächst nur Kochsalz enthalten, darauf solche, welche auch Chlorkalium, dann diejenigen, welche Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten, schließlich nehme ich das schwefelsaure Magnesium hinzu und endlich auch den schwefelsauren Kalk. Man kann zunächst die Zusammensetzung des Meerwassers nach dem Beispiele von v a n 't H o f f etwas anders ausdrücken, nämlich derartig, daß man dieselbe auf 1000 g-Mol., d. i. auf 1000×18 g Wasser bezieht. Man erhält für das Meerwasser alsdann eine Formel der Zusammensetzung $1000 \text{ H}_2\text{O}$, 4,33 Na_2Cl_2 , 0,10 K_2Cl_2 , 0,67 MgCl_2 , 0,37 MgSO_4 , 0,19 CaSO_4 . Setzt man an Stelle von Na_2Cl_2 117 g, K_2Cl_2 149 g, MgCl_2 95 g, MgSO_4 120 g, CaSO_4 138 g dieser Salze, so berechnet sich dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Betrachtet man zu-