

I. Aus der Geschichte der Kalisalzindustrie.

Kalisalze einst und jetzt.

Von K. KUBIERSCHKY, Froschgrün.

Als auf unserem Planeten noch an kein organisches Leben im landläufigen Sinne zu denken war, da spielten die Verbindungen des Kaliuns bereits eine hervorragende Rolle. Unter den Grundstoffen, die am Aufbau der Erdkruste, unserer irdischen Heimat, beteiligt waren, stehen neben den alles andere weit überragenden Elementen Sauerstoff und Silicium die Kaliverbindungen nicht nur mit an erster, sondern auch an hervorragender Stelle. Die wichtigste Muttersubstanz der bunten Reihe von Gesteinen der Erdrinde, der Granit, besteht aus dem Dreigestirn: Quarz, Feldspat und Glimmer, und es ist wohl bemerkenswert, daß zwei dieser drei Komponenten in der Regel ausgeprägte Kaliverbindungen sind. Neben diesen beiden, dem ältesten Adel der Mineraliengeschlechter angehörigen Vertretern tauchen im Verlauf der Erdgeschichte bis hin zu den marinen Salzablagerungen eine stattliche Anzahl weiterer Mineralien auf, denen das Kalium als integrierender Bestandteil das Gepräge gibt.

Es kann nicht wundernehmen, daß das Kalium bei der Wandelbarkeit, die es im Mineralreich an den Tag gelegt hatte, auch im organischen Haushalt der Natur und im Wirtschaftsleben der Menschen zu vordringlicher Geltung gekommen ist.

Mit zwingender Notwendigkeit bedürfen vor allem die Pflanzen zu ihrem Aufbau des Kalis, und ist es im einzelnen auch nur wenig, so assimiliert doch der die Erde bedeckende grüne Teppich Jahr um Jahr wohl mehr als je 100 Millionen Tonnen Kali.

Durch die Pflanzen kam das Kali nicht nur in den Magen, sondern auch zuerst in die Hand des Menschen. Keine Geschichtswissenschaft wird jemals zeitlich festzustellen vermögen, wann eigentlich die beiden wichtigsten Erfindungen und Entdeckungen für unsere Kultur, die des Ackerbaues und die des Feuers, gemacht worden sind¹⁾. Wohl aber können wir auf den Flügeln der Phantasie den Blick in jene Sternenweiten schweifen lassen.

Natürlich diente dem Urmenschen zur Speisung seiner Feuer vornehmlich das Holz, und sicher ist ihm der Begriff „Asche“ schon sehr bald geläufig geworden. Seiner Intelligenz²⁾, die ihn den Ackerbau erfinden und das Feuer zähmen gelehrt hat, wird es auch sicher sehr bald nicht mehr entgangen sein, daß jene Asche verschiedene auffallende Eigenschaften hatte. Dort, wo ein Lagerfeuer etwa im Grase gestanden hatte, da kennzeichnete sich später lange die Brandstelle durch Fehlen der Pflanzen, aber rings um die Aschenscheibe herum zeigte sich ein Kranz üppiger grüner Vegetation, und es lag nicht allzufern, diese Förderung des Pflanzenwuchses auf die Wirkung der Asche zurückzuführen. So wurde wohl schon der Urmensch zum Agrikulturmchemiker und Anwender der Kalidüngung. Auch andere Eigenschaften der Pflanzenasche mögen bereits dem Urmenschen bekannt geworden sein. Bei seinem Hunger nach Salz mag er versucht haben, dieses „Kunstprodukt“ für seine „Speisen“ dienstbar zu machen, und er wird dabei gefunden haben, daß jene Asche einen scharfen laugigen Geschmack hat, ja noch mehr, die ätzenden Eigenschaften werden ihm nicht verborgen geblieben sein, und wenn das Reinlichkeitsbedürfnis jener Altvordern auch nicht allzu groß gewesen sein mag, so ist sicherlich die reinigende Wirkung des in der Asche enthaltenen Kaliumcarbonats sehr früh, wenn auch nur gelegentlich, ausgenützt worden. Gegen diese Auffassungen beweist nichts, daß in der älteren Literatur der Pflanzenasche und ihrer hervorstechenden Eigenschaften gar nicht oder mit nicht allzu großem Nachdruck Erwähnung getan wird, zumal ältere Gelehrsamkeit es in der Regel verschmäht hat, sich mit „natürlichen Dingen“ zu befassen. Jedenfalls berichten die ältesten uns erhalten gebliebenen Dokumente, die Aufzeichnungen von Plinius und Dioscorides aus dem ersten christlichen Jahrhundert, im wesentlichen übereinstimmend unter anderm lediglich, daß die Asche getrockneter Pflanzen, besonders die von Kohlenstengeln, Feigenholz, Eichenholz und Weinhefe ein vorzügliches Düngemittel sei und sehr ätzende Eigenschaften habe. Über die Herkunft jener Erfahrungen schweigen sich die genannten Berichterstatter indessen vollständig aus. Eine Stütze dieser Gedankengänge aber findet sich in einer weiteren Angabe von Plinius, wonach die Gallier und Germanen durch Kochen von Ziegentalg mit Asche, am besten Buchen-Asche, Seife zu bereiten verstanden³⁾ haben, und das zu einer Zeit, wo, wenigstens in Nordeuropa, an eine einheitliche Kultur kaum zu denken war.

¹⁾ Nach der biblischen Legende kannten ja bereits die Söhne des Stammvaters Adam den Ackerbau und die Viehzucht und sowohl Kain wie Abel wußten bereits das Feuer zu handhaben.

²⁾ Lange schreibt in seiner klassischen Geschichte des Materialismus: „Überhaupt fragt es sich noch sehr, ob die große Masse der heutigen Menschheit so sehr viel kompliziertere Geistesfunktionen übt als die Wilden. Diejenigen, welche nichts erfinden, nichts bessern und auf ihr Gewerbe beschränkt nachahmend im großen Strome dahinschwimmen, lernen von dem mannigfaltigen Getriebe der heutigen Kulturwelt nur einen kleinen Teil kennen.“

³⁾ Nach v. Lippmann, Abhandlungen und Vorträge, Leipzig 1906.

Die Pflanzen- oder Holzasche hat seitdem bis hinein in die Mitte des vorigen Jahrhunderts als Hauptquelle für Kalisalze eine sehr wichtige Rolle gespielt.

Wohl der erste, der gelehrt hat, das Alkali der natürlich vorkommenden Soda und das der Pflanzenasche streng zu unterscheiden, war nach v. Lippmann⁴⁾ der Perser Abu Mansur Muwaffak, der vor etwa 1000 Jahren lebte. Auf Mansur dürfte auch die bis auf den heutigen Tag gebräuchliche Benennung „Kali“ (Qualja) zurückzuführen sein.

Es hat dann weiterer etwa 800 Jahre bedurf, bis Marggraff im 18. Jahrhundert einwandfrei die charakteristischen Unterschiede zwischen den Salzen des Natrons einerseits und des Kalis andererseits nachwies.

Mangels eines internationalen Verkehrs im heutigen Sinne hat durch viele Jahrhunderte hindurch das Natron als Alkali in den Ländern seines natürlichen Vorkommens (Trona) die vorherrschende Rolle gespielt, während in anderen Gebieten, besonders in Nordeuropa, der Bedarf an Alkali die Holzasche zu decken berufen war. So wurde Europa, und insbesondere Nordeuropa, die eigentliche Heimat der Kaliindustrie und ist es merkwürdigerweise trotz aller Wandlungen der Zeiten geblieben bis auf den heutigen Tag.

Ist über die Anfänge der Gewinnung von Pottasche auch Sicheres nicht bekannt, so werden wir kaum fehlgehen, wenn wir in den Niederlanden die ersten Stätten der Pottasche-„Fabrikation“ suchen. Bereits im Mittelalter bestand dort eine hochentwickelte Wollindustrie, und jene benötigte nach und nach so ansehnliche Mengen Alkali, daß bei dem Mangel an eigenen großen Waldbeständen schon im 11. und 12. Jahrhundert eine Einfuhr von Asche notwendig wurde. Von dieser Zeit entwickelte sich nachweisbar eine steigende Einfuhr aus Ländern, die über großen Holzreichtum verfügten, vor allem aus Dänemark, Südschweden, Polen, Litauen und nicht zuletzt Deutschland. Die Asche fand ihren Weg über die Häfen Danzig, Lübeck und Hamburg, um nach den Niederlanden und später auch nach England zu gehen. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist lange Zeit hindurch lediglich die Asche als solche verfrachtet worden, um erst an den Verbrauchsstellen auf „Pottasche“ versotten zu werden. Bis zum 15. Jahrhundert finden sich häufig Aschen in den Ein- und Ausfuhrlisten verzeichnet, und zwar solche verschiedener Herkunft, aber erst im 16. Jahrhundert wird Pottasche, und zwar neben „Asche“ schlechthin erwähnt. Besonders bemerkenswert ist eine holländische Zollrolle⁵⁾ von 1520, wonach die Last Asche mit 6 Pfennigen und die Last Pottasche mit 2 Schilling (24 Pfennige) Zoll belegt werden sollte. Die Gegenüberstellung scheint zu beweisen, daß die Pottasche etwa 4mal soviel wert war als die Asche, und daß gleichzeitig sowohl Asche als auch Pottasche zur Verladung kam, daß also noch eingeführte Asche in den Niederlanden und gleichzeitig zum Unterschiede gegen früher schon in den Ursprungsländern teilweise verarbeitet wurde. Damit erklärt sich auch zwangsläufig der niederdeutsche Ursprung des vielmehrstrittenen Namens „Pottasche“. Nicht wie O. N. Witt annahm, erhielten schon die rohen Aschen diesen Namen, weil sie dem häuslichen Herdfeuer mit dem „stets brodelnden Pott“ entstammten, sondern erst die Herren Niederländer nannten ihre veredelte Asche, die sie durch Auslaugen, Eindampfen und Trocknen in allerlei Pötten gewannen, „Pottasche“. Diese Deutung erscheint um so glaublicher, als noch heute viele „Kalikocher“, besonders in Norddeutschland, von ihren „Pötten“ sprechen, mag es sich nun dabei um Lösekessel, Kristallisierkästen, Deckgefäß usw. handeln.

Bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts hinein ist die Pottasche aus Pflanzen stammend die vornehmste, ja, man kann fast sagen die einzige Quelle von Kali für technische und wissenschaftliche Zwecke gewesen, denn der Weinstein, der schon Noah als „Erfinder“ des Weines bekannt gewesen sein mag, ist ja auch pflanzlichen Ursprungs. Der Weinstein, von dem schon Dioscorides berichtet, daß sich aus ihm eine sehr wirksame Asche gewinnen lasse, war auch bei den Alchimisten aller Zeiten ein beliebtes Hilfsmittel bei deren Arbeiten, z. B. in Mischung mit Salz als Flußmittel für Metallschmelzen, als Lötmittel, als Zusatz beim Destillieren von alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten.

Mehr oder weniger unabhängig von „Pottasche“ hat seit unbestimmt langer Zeit der Kalisalpeter eine erhebliche Rolle gespielt. Die Behauptung, daß den alten Chinesen seit undenkbaren Zeiten das Schießpulver und damit auch der Salpeter bekannt gewesen sein soll, hält ernster historischer Forschung⁶⁾ nicht stand. Wohl aber darf vielleicht behauptet werden, daß die Inder zum wenigsten die ersten gewesen sind, die den Kalisalpeter in Händen gehabt haben. In einigen subtropischen und tropischen Gegenden Asiens, besonders in Bengal, enthält der Boden bei natürlichem hohen Kaligehalt so erhebliche Salpetermengen, daß das Brunnenwasser stark danach schmeckt und als kräftiges Düngemittel von jehher geschätzt wird. Nach Le Goux de Flaux (1810) gab es noch damals in der Nähe Fundstätten, die bis zu 50 m Tiefe salpeterhaltige Erde aufwiesen, aus denen mit

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Lippmann, a. a. O.

⁶⁾ Lippmann, a. a. O.

geringer Mühe pro cbm mehr als 10 kg Salpeter gewonnen werden konnte. Andere ähnliche, weniger umfangreiche Fundstätten gab es auch in Ägypten, Rußland, Polen, Spanien usw., aber nur der leicht gewinnbare sog. Bengalsalpeter hat eine nicht unerhebliche Bedeutung erlangt und bis in die neueste Zeit behalten. Nur erwähnt mag noch werden, daß nach Thiele⁷⁾ in Ungarn und Galizien so reichliche Fundstätten noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts waren, daß der österreichisch-ungarische Staat fast seinen gesamten Bedarf für die Schießpulverfabrikation daraus decken konnte.

Der erste, der um die Mitte des 12. Jahrhunderts aus Salpeter, Schwefel und Kohle explosive Mischungen hergestellt haben soll, ist der chinesische Heerführer Wei Sching. In der chinesischen Literatur des 13. Jahrhunderts taucht denn auch wiederholt die Anwendung von „Schießpulver“ für kriegerische Zwecke auf. Gelegentlich einer Belagerung im 13. Jahrhundert warfen die in einer Stadt eingeschlossenen Chinesen mit einem brennenden Satz gefüllte Gefäße auf ihre Feinde und setzten sie dadurch in gewaltigen Schrecken. Auch die Erfindung der Rakete haben die Chinesen in der gleichen Zeit gemacht. Die Annalen der Sung-Dynastie von 1259 berichten nach v. Lippmann⁸⁾ über eine „Feuerlanze“, die aus Bambusrohr bestand und mit einer Mischung von Pulver und Kugeln von Brandsatz gefüllt waren. Wir werden geradezu erinnert an die im vorläufig letzten Kriege angewendeten Kriegsmittel, wenn wir erfahren, daß aus diesen „Lanzen“ unter donnerndem Geräusche eine Flamme hervorbrach und brennende „Körper“ 100 bis 150 Schritte weit fortgeschleuderte, die recht unangenehme Wirkungen ausüben konnten. Der neue, geheimnisvolle Stoff wurde schon in den damaligen Dokumenten mit dem Worte „Yo“ bezeichnet, das noch heute im Chinesischen Schießpulver bedeutet. Erkennen wir in den beschriebenen Mitteln auch unschwer die Urbilder noch jetzt beliebter Kunstfeuerwerkskörper (der Raketen und der sog. römischen Lichter und Leuchtkugeln) wieder, so muß doch die oft aufgestellte Behauptung abgelehnt werden, die Chinesen hätten in unverbesserlichem Pazifismus sich darauf beschränkt, das Schießpulver lediglich zu friedlichen Feuerwerkskünsten zu benutzen.

Sehr bald haben die Araber die Kenntnis des Salpeters und der daraus herstellbaren Brandsätze von den Chinesen übernommen, was wohl sicher daraus hervorgeht, daß die damaligen Schriftsteller den Salpeter „Schnee oder Salz von China“ nannten. Auch die Beschreibungen in einem „Feuerwerksbuch“ von Hassan Alrammali aus dem Ende des 13. Jahrhunderts lassen sehr entschieden chinesische Quellen erkennen.

Nur natürlich ist es, daß sich die Kunde von den wundersamen Mischungen aus Salpeter, Kohle und Schwefel von den Arabern ausgehend auch über Europa verbreitete. Die Schriften eines Raymundus Lullus, Roger Bacon, Albertus Magnus und Marcus Graecus lassen erkennen, wie stark die Geister jener Zeit unter dem Einfluß der neuen Erscheinungen standen.

Nach alledem haben also die Deutschen das Pulver nicht „erfunden“ — wie zu erwarten war —; wohl aber war es ein Deutscher, Berthold Schawartz oder besser der schwarze Berthold, der lehrte, das Pulver zum Schießen zu verwenden, und es ist fast verwunderlich, daß der Versailler sog. Friedensvertrag nicht aus diesem Anlaß die Schuld der Deutschen an sämtlichen Kriegen seit dem 14. Jahrhundert bis in alle Zukunft dokumentarisch festgelegt hat. Ganz sicher verbürgt erscheint indessen jene Erfahrung von Schwarz und ihr Zustandekommen nicht, zumal erst viel später ein Feuerwerksbuch von 1410 (A br a h a n v o n Memmingen?) und eine Streitschrift von 1450 (H e m m e r l i n) der angeblich um die Mitte des 13. Jahrhunderts erfolgten Erfahrung des schwarzen Berthold eingehend Erwähnung tun. Daß die Feuerwaffen von der Räucherkammer eines Alchimisten ihren Ausgang genommen, mag wohl auch daraus erhellen, daß „Büchse“ und „Mörser“ bis heute gebräuchliche Benennungen für Schießgeräte sind. Sei dem im übrigen wie ihm wolle, die Schießkunst hat sich in Deutschland zu allererst hoch entwickelt und ist von hier aus in die übrigen Länder getragen worden. Bereits um die Mitte des 14. Jahrhunderts sind die ersten Pulverfabriken in Augsburg, Liegnitz und Spandau nachweisbar, und um die Mitte des 15. Jahrhunderts besaß fast jede Stadt von einiger Bedeutung eine Pulverhütte oder ein „Büchsenhaus“⁹⁾. Der notwendige Salpeter wurde bis gegen Ende des 15. Jahrhunderts fast ausschließlich über Venedig vom Auslande (wohl aus Indien) eingeführt. Dieser oft recht unreine Salpeter mußte erst geläutert werden, und die dazu erforderlichen Künste haben dann nach und nach dazu geführt, den allgemein in Ausblühungen auftretenden Kalksalpeter zu sammeln und mit Pottasche zusammen auf Kalisalpeter zu verarbeiten. Das hierauf gegründete Gewerbe der „Saliterer“, die den „Mauersalpeter“ einsammelten, wo sie seiner nur habhaft werden konnten, wurde mit dem steigenden Bedarf an Schießpulver immer mehr zur Landplage, bis die Kunst, Salpeter in den sog. Salpeterplantagen zu gewinnen, einigermaßen Abhilfe schaffte und mit der Entdeckung der chilenischen Lager die Salpeternot endgültig beseitigt war. Seitdem wir in die Lage gekommen sind, den einstmalig höchstwichtigen Kalisalpeter in unerschöpflichen Mengen gewinnen zu können, ist sonderbarerweise sein Stern im Sinken. Als Sprengstoff für Bergwerke hat der „Sprengsalpeter“, der Natriumnitrat enthält, immer mehr das klassische Kalip-

sprengpulver verdrängt, ganz zu schweigen von den vielen anderen „modernen“ Sprengstoffen; und in der Kriegskunst ist Schwarzpulver ein nahezu unbekannter Begriff geworden.

Wenn Justus von Liebig einmal gesagt hat, der Verbrauch an Seife sei ein Maßstab für die Höhe der Kultur, so muß man gleichzeitig feststellen, daß auf dieses Kulturförderungsmittel und dessen Entwicklung das Kali einen entscheidenden Einfluß gehabt hat. Erwähnt wurde bereits, daß nach Plinius die Germanen aus Holzasche und Talg eine Art Seife zu kochen verstanden haben. Genauere Angaben macht Galenus, im 2. Jahrhundert n. Chr., wonach Seife aus Aschenlauge, Fett und Kalk hergestellt werden könne, die Schmutz von Kleidern und Körper entferne und als Heilmittel wertvoll sei. Die günstigsten Voraussetzungen für die Seifenherstellung fanden sich in den Mittelmeerlandern mit ihrem natürlichen Reichtum an Öl, und so finden wir bereits im 9. Jahrhundert in Marseille eine „hoch“entwickelte Seifenherstellung, die sich später auf andere Küstenplätze, im 15. Jahrhundert auf Savona und Venedig, im 17. Jahrhundert auf Genua erstreckte. Es wäre irrtümlich, anzunehmen, daß es sich bei jenen Erzeugnissen nur um Natronseifen gehandelt hätte, „weil“ damalige Seifensieder sich zu ihrer Kunst der Asche von Seepflanzen bedienten, die „statt“ Kali Natron enthalten. In Wirklichkeit enthalten auch die Seepflanzen einen sehr ansehnlichen Teil des Alkalins als Kali, und vermutlich ist gerade auf jene glückliche Mischung von Kali und Natron der Ruhm der „Marseiller Seifen“ zurückzuführen, der auch jetzt noch nicht ganz verblaßt ist. Gegenwärtig nimmt in der Seifenfabrikation das Natron als Alkali die bei weitem erste Stelle ein. Indessen wird auch hier das Kali auf absehbare Zeit seinen starken Einfluß nicht verlieren, und zwar einerseits als integrierender Bestandteil der Schmierseife und anderseits als Mitbestandteil besserer Feinseifen.

Die oft aufgestellte Behauptung, daß die Asche auch die Mutter der Gläser sei, ist sicher unzutreffend, und erst in verhältnismäßig junger Zeit hat das Kali in die Familie der Gläser eingehieratet. Die wahren Erfinder des Glases sind die Ägypter, worauf verschiedene Funde, zurückreichend bis ins vierte vorchristliche Jahrtausend, hinweisen. Wenn man auch nicht allen teilweise phantastischen Berichten der damaligen Glasmacherkunst Glauben schenken darf, so waren doch die Erzeugnisse der ägyptischen Glasindustrie, besonders aus Alexandrien, „weltberühmt“, und im dritten Jahrhundert nach Christo waren auch in Rom, wo damals die Glasmacherei zur Blüte gelangt war, Trinkbecher aus Glas so allgemein, daß der Kaiser an ihrer Stelle auf seine Tafel wieder goldene Gefäße zu stellen befahl.

Wie schon angedeutet, waren die ältesten Gläser bis zu den römischen reinen Natrongläsern. Zum erstenmal wird in syrischen Schriften¹⁰⁾ aus dem 7. bis 11. Jahrhundert Pflanzenasche als unentbehrlich für die Erzeugung des Glases bezeichnet unter gleichzeitiger Mitteilung eines Rezeptes. Anscheinend haben Venezianer aus jener Quelle geschöpft, denn die Erzeugnisse der bereits im 13. Jahrhundert in hoher Blüte stehenden venezianischen Glasmacherkunst zeichnen sich durch ihren Kaligehalt aus. Noch entschiedener ausgeprägte Kaligläser lieferte die im 17. Jahrhundert in die Erscheinung tretende böhmische Glasindustrie, deren Erzeugnisse durch Reinheit, Glanz und Klang geradezu tonaufgebend wurden. Erwähnt mag noch werden, daß Kali auch die optischen und chemischen Eigenschaften des Glases bestimmend beeinflußt.

Anschließend hieran darf auch das Porzellan nicht unerwähnt bleiben, das ebenso wie das Glas nicht nur in vielerlei Gestalt für die Lebensbedürfnisse der Kulturmenschen unentbehrlich geworden ist, sondern auch die Arbeit des Chemikers geradezu erst möglich gemacht hat. Die Erfindung des Porzellans wurde erst etwa um 600 n. Chr. von den Chinesen gemacht, aber sehr bald von ihnen zu hoher Vollendung entwickelt. Seine wunderbaren Eigenschaften, die das Porzellan über alle anderen keramischen Waren erheben, verdankt es vor allem dem Zusatz von etwas Kalifeldspat zu seiner Grundmasse und noch mehr davon zu seiner Glasur, wodurch eben die wertvolle Frittung im Innern und die Schmelzung bis zum Hochglanz an der Oberfläche herbeigeführt wird.

Die Befähigung des Kalis, scharf ausgeprägte Verbindungen zu bilden, hat sich noch an vielen Stellen als förderlich für die Entwicklung der Chemie bewährt. Alaune z. B. gibt es eine ganze Reihe, aber der König der Alaune ist der Kalialaune, der „Alaun“ schlechthin, der vermöge seiner geradezu vorbildlichen Kristallisierbarkeit seit den ältesten Zeiten bekannt ist. Chlorsäure und Überchlorsäure bilden mit keiner anderen Base so vortrefflich charakterisierte und leicht rein darstellbare Salze, die eben deswegen nicht nur auf die Technik, sondern auch auf die Entwicklung der neueren Chemie von sehr bemerkenswertem und vielseitigem Einfluß waren und noch sind. In ganz ähnlicher Weise zeichnen sich unter den Salzen der Säuren des Mangans, des Chroms und des Eisencyanwasserstoffs die des Kalis aus. Wer kennt sie nicht, die herrlich kristallisierten Salze: das Kaliumpermanganat, die Kaliumchromate und die Blutlaugensalze, die noch immer eine Zierde von Sammlungen und Ausstellungen gebildet haben! Mag bei ihrer Anwendung in der Technik auch das Kali ohne chemische Wirkung sein, so bleibt doch seine Bedeutung als Salzbildner bestehen. Hervorgehoben zu werden verdient das gelbe Blutlaugensalz als Ausgangsstoff für die Darstellung von Cyankalium, das seinerseits in erheblichem Umfange bei der Erzlaugerei (Gold) Verwendung findet. Neuerdings ist das Cyankalium immer mehr verdrängt worden, zumal bei der ein-

⁷⁾ Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik, Tübingen 1905.

⁸⁾ a. a. O.

⁹⁾ Thiele, a. a. O.

¹⁰⁾ v. Lippmann, Alchemie 1919, 390.

fachen Synthese Alkalimetall + Kohlenstoff + Stickstoff das bösartige und kostspielige Kalium durch das gutmütige und billigere Natrium ersetzt wird.

Die ganze im vorstehenden angedeutete Entwicklung stützt sich im wesentlichen auf die Tatsache, daß die Pflanze allein mit Vorteil vermoht hat, den Gesteinen ihren Kaligehalt zu entziehen und in eine für den Techniker und Chemiker brauchbare Form zu bringen. Da aber mit der Intensivierung des Landbaues erfahrungsgemäß stets bald eine Erschöpfung des Bodens eintrat, so war die frühere Bewirtschaftung des Kalis eine richtige Bankerottwirtschaft, und es ist nicht abzusehen, wohin der sich immer mehr geltendmachende Kalihunger schließlich geführt hätte, wenn nicht als Retter in der Not um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die Entdeckung der deutschen Kalisalzlagere erfolgt wäre.

Historisch immer wieder bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Bergleute von damals die angeschnittenen Kalisalze, heute „Edelsalze“ genannt, unwillig als „Aбраumsalze“ bezeichneten, ebenso wie seinerzeit ihre Kollegen im Erzbergbau „Kobold“ (Kobalt) und „Nickel“ als wertlos beiseite warfen.

1856 wurden die ersten Kalisalze angefahren. Trotzdem schon 1857 von den Chemikern Rose und Rammelsberg der Gehalt an Kali festgestellt und von Justus v. Liebig auf die hohe landwirtschaftliche Bedeutung jener Salze hingewiesen worden war, zog noch 1859 die Stäfffurter Bergwerksleitung ernstlich in Betracht, die Abraumsalzstrecken aufzugeben und durch Vermauerung abzuschließen, zumal die ersten Versuche, die Rohsalze als solche zum Düngen zu verwenden, keine erfreulichen Ergebnisse gezeigt hatten.

Die ersten Versuche, die Salze aufzuarbeiten, bewegten sich, wie vielleicht nicht anders zu erwarten war, in Berzelius'schen Bahnen und man meinte, durch Schmelzprozesse eine Entwirrung der natürlichen Salzgemische herbeizuführen. Auch Adolf Frank, der eigentliche Vater der Stäfffurter Kaliindustrie, folgte anfänglich diesen Spuren. Sehr bald aber bildeten sich, angeregt durch ältere Arbeiten von Ballard über Aufarbeitung von Meersalzen, die rein salinen Methoden aus, die dann bis heute bestimmt geblieben sind. Die „klassische“ Chemie kommt in der „Kaliindustrie“ verhältnismäßig wenig zu Wort, diese ist vielmehr eine Domäne der physikalischen Chemie.

Nachdem 1861 der Bann einmal gebrochen war, schossen in Stäfffurt die Fabriken wie Pilze aus der Erde, und der Absatz an bergmännisch gewonnenen Kalisalzen steigerte sich von 1861 bis 1864 von 45 860 auf 2 309 948 Zentner. In der Folgezeit war diese wilde Entwicklung auch von mancherlei Störungen und Krisen begleitet; erst mit der Errichtung großer Eigenfabriken durch die Bergwerke Westeregeln, Neu-Stäfffurt und Aschersleben Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre gewann die Kaliindustrie die erforderliche Stetigkeit, damit aber auch gleichzeitig den Stil, der sich bis heute erhalten hat, und man darf wohl sagen, ohne Vorgängern und Nachkommen und deren Verdiensten zu nahe zu treten, die Generation der Männer um Precht haben der neueren Kaliindustrie den Stempel aufgedrückt.

Mit dem Eindringen der altozeanischen Salze in den Weltmarkt hat eine tiefgreifende Umwälzung in der Kaliwirtschaft stattgefunden. Die Aschen von Holz, Rübe, Tang, Wollschweiß verloren sehr bald als Kaliquellen ihre beherrschende Bedeutung, und die daraus gewonnene Pottasche hörte auf, der Grundstoff für die Erzeugung aller übrigen Kaliverbindungen zu sein; an die Stelle der Pottasche trat fortan das Chlorkalium, und zwar so weitgehend, daß während man früher Chlorkalium aus Pottasche mache, nun umgekehrt Chlorkalium auf Pottasche verarbeitet wurde, in besonders reiner Form nach einem von Precht ausgearbeiteten und in Neu-Stäfffurt dauernd mit Erfolg angewandten rein salinischen Verfahren. Es würde zu weit führen, die eingetretenen Wandlungen im einzelnen noch weiter zu verfolgen, zumal bei der überragenden Bedeutung der Tatsache, daß mit der Erschließung der natürlichen Kalisalzlagere von irgendwelcher Kalinot auf unabsehbare Zeit keine Rede mehr sein kann. Selbst der früher bedrohliche Hunger der Pflanzen nach Kali kann nunmehr nach Belieben gestillt werden. Von welcher Wichtigkeit gerade der letztere Umstand ist, mag daraus erhellen, daß z. B. die Landwirtschaft schon etwa 20 mal soviel Kali verbraucht wie die gesamte Industrie mit ihrem immerhin recht ansehnlichen Bedarf von rund 1 Million Zentner Kali jährlich.

Die ruhige Entwicklung des Kaliverbrauches in den letzten Jahrzehnten ist durch den Weltkrieg empfindlich gestört worden, besonders nachdem die Franzosen mit dem deutschen Elsaß auch eine Reihe deutscher Kaliwerke gestohlen haben. Die damit verknüpfte Gefahr für die Zukunft wird indessen wohl überschätzt. In bekannter Großsprecherei haben die Franzosen zwar schon 1920 eine Steigerung ihrer Förderung in 4–5 Jahren auf eine annähernd der deutschen entsprechende Menge in Aussicht gestellt; in Wirklichkeit ist aber der elsässische Absatz im Jahre 1921 gegen das Vorjahr erst einmal um etwa 24% zurückgegangen. Den gewaltigen Kalifeldern Deutschlands mit seinen mehr als 200 Schächten gegenüber wird das pseudofranzösische, eng umgrenzte elsässische Kaligebiet mit seinen 17 Schächten niemals einen durchschlagenden und nachhaltigen Einfluß gewinnen. Noch weniger aber bieten einstweilen die nicht ruhenden Bemühungen, die in den harten Gesteinen schlummernden Kalischätze zu heben, Aussicht auf Erfolg.

[A. 191.]

Geschichtliches zur Fabrikation von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Kalimagnesia.

Von A. KÜPPER, Leopoldshall.

Als die Schriftleitung der Zeitschrift für angewandte Chemie mich aufforderte, mich an der vorliegenden Festnummer anlässlich des 70. Geburtstages Heinrich Prechts zu beteiligen, war es nicht leicht, ein Thema zu finden, das allen Anforderungen gerecht wurde. Nicht etwa wegen Mangel an Stoff war die Wahl schwer, man braucht nur „den Pfeiffer“¹⁾ oder „den Michels-Przibylla“²⁾ oder auch gar die Patentliteratur durchzublättern, so stößt man so oft auf den Namen Precht, daß sich eine Fülle von Material für eine Festschrift finden ließe. Aber eben diese Fülle machte die Wahl schwer. Przibylla, Prechts Studienfreund, hat in der heutigen Festschrift einen kurzen Überblick über sein Wirken gegeben; aus diesem ist zu ersehen, womit Precht sich überall beschäftigt hat.

Aus diesem Material ein Thema auszuwählen, das für die Kali-industrie von besonderer Bedeutung war, war die Schwierigkeit; ich glaube, daß die getroffene Wahl richtig ist, denn auf dem Gebiete der Fabrikation der schwefelsauren Salze hat Precht bahnbrechend gewirkt.

Es ist nicht meine Absicht, hier einen geschlossenen Bericht über die Geschichte der Kaliumsulfatfabrikation zu geben, an den verschiedensten Stellen der Fachliteratur ist darüber ausgiebig gesprochen; ich will nur ausführen, inwieweit unser Jubilar es war, der den Werdegang dieses Industriezweiges maßgebend beeinflußte.

Schon früh, 1862, ließ sich H. Grüneberg ein Verfahren patentiern, wonach er aus einer heißgesättigten Lösung von 2 Molen Chlorkalium und 2 Molen Magnesiumsulfat beim Erkalten schwefelsaure Kalimagnesia — Schoenit — erhielt. Allerdings glaubte Grüneberg, diesen Prozeß nur unter Druck von zwei Atm. durchführen zu können, was sich später als überflüssig erwies.

Auf diese Weise wurden in der Stäfffurter Chemischen Fabrik von Vorster & Grüneberg im Jahre 1865 schon 15000 Zentner Kaliumsulfat aus Kalimagnesia hergestellt.

Aber lange hielt sich diese Fabrikation nicht. Das damals hergestellte Kaliumsulfat diente fast ausschließlich zur Herstellung der Pottasche nach dem Leblancverfahren, das in sieben großen chemischen Fabriken in Deutschland — darunter die größte von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln — ausgeübt wurde.

Da die Abhängigkeit der Sulfatfabrikation von der Pottaschafabrikation damals eine große war, muß letztere hier ganz kurz gestreift werden, um so mehr, als Precht hier ausschlaggebend tätig war. Das Leblancverfahren hatte sich stark ausgebretet und nach diesem wurde das gesamte Kaliumsulfat verarbeitet. Das war auch die Ursache, weshalb die Herstellung des Sulfats aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat verlassen und das ältere Verfahren, die Gewinnung aus Chlorkalium und Schwefelsäure wieder aufgenommen wurde.

Das Sulfat aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat fiel in ganz feiner Form aus. Die Schmelze mit Kohle und Kalkstein war schwer erreichbar, dazu waren die Verluste an Kaliumsulfat in den Flammöfen sehr groß, da der feine Sulfatstaub von den Heizgasen in den Schornsteinen mitgerissen wurde. Kleine Beimengungen solchen Sulfats — oder auch von Kalimagnesia — waren noch möglich, wurden auch vorgenommen, wenn die Nachfrage nach Pottasche groß war und der Sulfatbedarf durch das andere Verfahren nicht gedeckt werden konnte.

Wenn auch hierdurch der Sulfatbetrieb auf den Kaliwerken stark zurückgedrängt wurde und ein sehr unregelmäßiger war, so ruhte er doch nicht, denn mehr und mehr kam die Landwirtschaft als Abnehmer in Frage. Die wertvollen Eigenschaften der Sulfate waren allmählich immer mehr bekannt geworden, und der Absatz hob sich zusehends.

Als dann die Pottaschafabrikation nach dem Magnesiaverfahren Einführung fand, verschwand wiederum die Sulfatdarstellung aus Chlorkalium und Schwefelsäure. Auch hier trat Precht besonders hervor, er erkannte sofort die Ursachen des Nichtfunktionierens des Engelschen Patentes. Nach fünfjähriger vergeblicher Arbeit mußte die von Franzosen in Stäfffurt begründete Pottaschafabrik ihre Tore schließen. Das Salzbergwerk Neu-Stäfffurt, Prechts Wirkungsstätte, erwarb billig die Patentrechte von den Franzosen, und Precht baute eine Pottaschefabrik in Neu-Stäfffurt, die nach Überwindung einiger Schwierigkeiten sehr gut arbeitete. Wenn auch diesem Pottascheverfahren durch die Elektrolyse des Chlorkaliums und Herstellung der Pottasche aus Kalilauge und Kohlensäure ein heftiger Wettbewerber entstanden ist, so wird doch heute noch nach Prechts Verfahren für Sonderzwecke eine große Menge Pottasche hergestellt.

Die Herstellung von Kaliumsulfat und Kalimagnesia erfolgte nunmehr fast nur noch für landwirtschaftliche Zwecke, nahm aber, wie bereits gesagt, einen nicht unerheblichen Aufschwung. Dieser wurde aber erst dadurch ermöglicht, daß der Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) in den Salzlagern aufgefunden und dann später zur Fabrikation der sulfatischen Salze herangezogen wurde.

¹⁾ Dr. Emil Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie, Vieweg & Sohn, 1887.

²⁾ Michels-Przibylla, „Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung“. Otto Spamer, 1916.