

richten, und mit ihr das gesamte Deutschland, das dringend Rohstoffe braucht. Kali ist ja fast unser einziges Ausfuhrgut, außer der Handarbeit, die im veredelten Rohstoff zur Geltung gebracht wird. Aber dieser muß erst beschafft sein.

Als wichtigste Absatzgebiete gelten die Vereinigten Staaten, England, Holland und Skandinavien mit Dänemark. Der Handel nach Belgien und Frankreich ist zwar nicht erloschen, aber stark geschädigt durch den Wettbewerb, den unsere ehemaligen Freunde im Elsaß uns bereiten. Auch in der Schweiz und Dänemark macht sich fühlbar, daß die Monopolstellung Deutschlands durchbrochen ist, doch wissen wir uns hier wie in der Welt noch stark genug; Deutschlands Kaliindustrie ist die mächtigere, nicht nur in der Menge und Güte der Kalisalze, sondern auch besonders des Magnesiareichtums wegen, das den elsässischen Lagerstätten fehlt. Neuere Untersuchungen bestätigen, wie wertvoll das Magnesium für die Lebenstätigkeit ist, und wenn auch die Menge, die die Pflanze braucht, gering ist, so darf es doch keinesfalls fehlen. In den Moorkolonien Hollands ist die Kalimagnesia, das sogenannte Patentkali, zu Kartoffeln, Tabak und Gemüse sehr beliebt, und auch unsere deutschen Kartoffelbauern würden diesem Salz

größere Aufmerksamkeit zuwenden, wenn nicht die unsinnigen Frachtsätze die wertvollen Kalisalze sozusagen als Chemikalien tarifierten. So bleibt der Absatz an Magnesiumsalzen minimal und nur auf einige Länder beschränkt, die sich an deren Gebrauch gewöhnt haben. Und doch erscheint es des Schweißes der Edlen wert, diesen Salzen, sowohl der Kalimagnesia als auch dem Kieserit, einen größeren Abnehmerkreis zu verschaffen.

Die interessanten Probleme und Fragen mehren sich, überhäufen und überstürzen sich, je mehr man versucht, in die Wirtschaftsgeschichte einzudringen, und es ist schwer, einen Abschluß zu finden. Es konnte und sollte auch versucht werden, einen Blick in die viel verzweigten und doch so innig zusammenhängenden Verhältnisse einer Industrie zu werfen, die Deutschland eine Vorherrschaft, einst sogar ein Monopol, im Welthandel verschafft hat.

Die Beziehungen der Metalle, um die es sich in der Kaliindustrie handelt, zu Leben und Kultur erstmalig hervorgehoben zu haben, ist ein dauerndes Verdienst Frances, der somit auch die Bedeutung dieser echt deutschen Industrie für die Weltwirtschaft vom naturphilosophischen Standpunkte aus erklärt hat. [A. 135.]

II. Theoretisches zur Kalisalzindustrie.

Betrachtungen über die Entstehung der Kalilager.

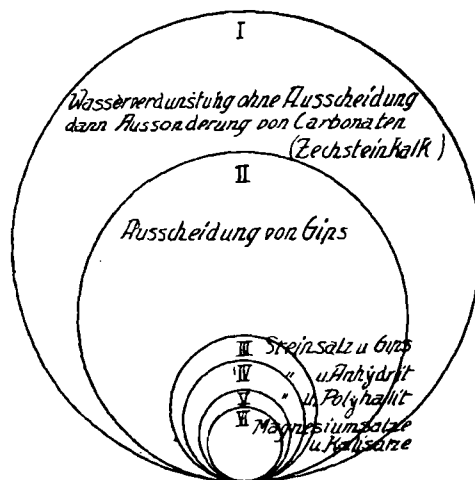
Von E. JÄNECKE, Heidelberg.

Die Entstehung der Kalilager ist in gleicher Weise ein Problem der Chemie wie der Geologie. Anders als bei der Erklärung der Entstehung der Kohle- und Erzlager sind in diesem Falle in weit größerem Maße chemische Gesichtspunkte mit heranzuziehen. Dieses doppelte Gesicht ist es auch, das eine einwandfreie Erklärung der Entstehung lange Zeit erschwert hat. Von geologischer Seite wurden manchmal die chemischen Tatsachen und von chemischer die geologischen nicht genügend gewürdigt. Der Streit, der so zeitweise zwischen Geologie und Chemie geherrscht hat, kann jetzt als beigelegt angesehen werden. Prinzipiell Neues wird sich für die Erklärung der Entstehung nicht mehr finden lassen, wenn auch bei der Übertragung der Theorie auf spezielle Fälle manchmal Schwierigkeiten auftreten können.

Die Salzlager sind Sedimente aus dem Meerwasser. Merkwürdigerweise ist sogar noch in neuerer Zeit behauptet worden, sie wären vulkanischen Ursprungs. Diese Ansicht zeigt nur geringe Sachkenntnis und braucht nicht ernsthaft behandelt zu werden. Allerdings sind die Salzablagerungen Sedimente ganz besonderer Art. Während diese sonst als Ablagerungen mechanisch vom Wasser fortgeführter Teile von allen möglichen Feinheitstufen entstanden sind, muß bei den Salzlagern erst der physikalisch-chemische Vorgang der Verdunstung oder Verdampfung des Wassers vor sich gehen, ehe es zu festen Ausscheidungen kommen kann. Besonders diese Tatsache hat wohl dazu geführt, eine Hypothese aufzustellen, die lange als allgemein richtige Theorie betrachtet wurde. Es ist das sogenannte „Barrentheorie“, die noch heute hie und da als Erklärungsursache angegeben wird. Diese Theorie sollte vor allen Dingen dazu dienen, die große Mächtigkeit der Salzlager zu erklären, ohne zu große Meerestiefen für die Entstehung heranziehen zu müssen. Müßte doch angenommen werden, daß Meere von mehreren 10000 m Tiefe vorhanden gewesen wären, wenn daraus Salzlager von den aufgeschlossenen Mächtigkeiten an Ort und Stelle entstanden wären. Es wurde deswegen angenommen, daß sich eine durch eine „Barre“ abgeschlossene Meeresbucht an den Stellen befand, an denen jetzt die Kalisalze gefunden werden. In dieser Bucht verdunstete das Wasser infolge des damals heißen Klimas so stark, daß dadurch über die Barre hinweg immer neues Meerwasser eingesogen wurde. Die Verdunstung führte zunächst zur Bildung gesättigter Lösungen, darauf zu Salzabscheidung. Schließlich trat eine Hebung der Barre ein, die die Bucht vom Meere abschnürte. Es ist zweifellos, daß Salzlager in dieser Art wirklich entstehen können, wie es z. B. in der Karabugas im Kaspisee direkt beobachtet wird, wo sich Glaubersalz und Gips in großen Mengen ausscheiden. Auch die galizischen Salzlager sind vielleicht wirklich in ähnlicher Art entstanden. Für die Lager Mitteldeutschlands, die Zechsteinlager, ist aber diese Erklärung verfehlt. Zunächst müßte doch angegeben werden können, wo die angebliche Barre gelegen haben soll. Nach einigen lag sie im oberen Rheintal, nach anderen in der Gegend von Wien. Meistens wurde auf Angabe ihrer Lage überhaupt verzichtet und den Geologen überlassen, die Barre zu finden. Eine solche Barre ist aber nach den geologischen Untersuchungen nicht vorhanden gewesen. Auch andere geologische sowie chemische Tatsachen sprechen gegen diese Hypothese.

Es kann jetzt als zweifellos gelten, daß die Salzlager nicht in dieser Art entstanden sind, sondern durch Verdunsten des Wassers eines großen Meeres, das zur Zechsteinzeit, also im Ausgang des Altertums der Erde, sich über Mittel- und Norddeutschland ausbreitete und bis nach Rußland hinein erstreckte. Die südlichen und westlichen Grenzen dieses Meeres sind geologisch genau festgelegt und durch das vindelizische und armorikanische Gebirge begrenzt.

Aus diesem weiten, in sich abgeschlossenen Meere schieden sich die Salze, nachdem durch Verdunstung Sättigung erreicht war, aus. Infolge Senkung des Beckens im Süden, etwa in Mitteldeutschland, sammelten sich hier die konzentrierten Laugen, durch zeitweise Regengüsse auch noch zusammengespült, an. Die Ausscheidung der Salze aus der gesättigten Lösung erfolgte im wesentlichen in der kälteren Jahreszeit, also im Zechsteinwinter, während die Verdunstung im Zechsteinsommer vor sich ging. Hierdurch bekamen die Ausscheidungen eine ausgesprochene Schichtung, die im Steinsalz jetzt noch besonders schön zu sehen ist. In den eigentlichen Kalilagern ist sie meistens wegen späterer Veränderungen verschwunden. Infolge der Schrumpfung des Salzsees änderte sich auch der Umfang der Ausscheidungsgebiete. Die ersten Ausscheidungen, Zechsteinkalk, Anhydrit umfaßten ein viel größeres Gebiet als die späteren, besonders die eigentlichen Kalilager. Die Reihenfolge in der Ausscheidung der Salze auf Grund der Löslichkeitsbeziehungen ist an anderen Stellen mehrfach ausführlich erörtert worden. Als Ausscheidungstemperaturen sind 15–35° angenommen, was der Wirklichkeit entsprechen dürfte. Auf Grund der umfangreichen Untersuchungen von van't Hoff und seinen Mitarbeitern ergeben sich zehn verschiedene Zonen, von denen die fünf ersten Kalk enthalten, während die vier letzten kaliführend sind. Sie lassen sich folgendermaßen bezeichnen: 1. Cal-



ciumcarbonat (Zechsteinkalk); 2. Gips; 3. Steinsalz-Gips; 4. Steinsalz-Anhydrit; 5. Steinsalz-Polyhalit; 6. Magnesiumsulfat; 7. Kaliummagnesiumsulfat; 8. Kainit; 9. Carnallit; 10. Bischofit. Die kaliführenden Schichten enthalten stets in gewissen Mengen Magnesiumsulfat als Kieserit.

Die Größe der Schrumpfung, die hierbei im Zechsteinmeer eingetreten sein muß, wenn stets eine gleiche Tiefe des Salzbeckens angenommen wird, zeigt schematisch das vorstehende Bild. Es ist deutlich kenntlich, wie stark das Zechsteinmeer zusammengeschumpft sein muß, ehe Kalisalze zur Ausscheidung gelangen. Während nun ursprünglich ein vollständig zusammenhängendes weites Meer bestand, konnte dieses gegen Schluß der Salzausscheidungen nicht mehr der Fall sein. Die früheren Faltungen der Erde, die z. B. zu den Erhebungen des Flechtinger Höhenzuges des Harzes und des Thüringer Waldes geführt hatten, erzeugten einen Salzsee mit größeren und kleineren Buchten, aus denen sich schließlich auch größere und kleinere selbständige Salzseen abzweigen konnten. Infolge ihrer relativ größeren Oberfläche verdunsteten die kleineren Seen rascher als die größeren. Zeitweise, vielleicht auch periodisch, erhielten sie noch

Zufluß von den größeren Becken, bis sie schließlich vollständig eingetrockneten. Als dann wurden sie von Wüstenstaub zugedeckt und damit durch diese undurchlässliche Schicht, den sogenannten „grauen Salzton“, vor weiterer Veränderung geschützt. Bei fortschreitender Senkung wurden die Gebiete von neuem von den Laugen der noch nicht eingetrockneten Seen überflutet. Es folgte eine neue Salzausscheidung, jetzt beginnend mit Anhydrit, dem wichtigen Leithorizont der Kalilager, dem „Hauptanhydrit“, auf den sich eine neue Salzfolge auflegte. So entstanden die „älteren“ und „jüngeren“ Lager. Da ein derartiger Vorgang zeitlich und örtlich verschieden sein konnte, sind es auch die jetzt aufgeschlossenen Kalilager. So besteht z. B. ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lagern im Werra- und Fuldagebiet gegenüber den anderen. Hier haben jedenfalls Überflutungserscheinungen eine besondere Rolle gespielt und die ausgeschiedenen Salzlager bereits primär wesentlich verändert. In einzelnen Gebieten wird es auch nicht zur Ausscheidung aller Salzfolgen gekommen sein. Die oberste, die Bischoffschicht, wird, besonders in der jüngeren Salzfolge, manchmal ganz oder teilweise gefehlt haben. Auch die jüngere Salzfolge wurde schließlich mit Wüstenstaub zugedeckt, der sich jetzt als „roter Salzton“ findet. Manchmal entwickelte sich noch eine dritte Salzfolge, einleitend mit dem sogenannten Pegmatit-Anhydrit, bis schließlich die gesamten Zechsteinmeerausscheidungen zugedeckt wurden.

Die nach völligem Austrocknen vorhandenen Salzschichten, wie sie die Theorie ergibt, zeigen nur oberflächlich Übereinstimmung mit den jetzt vorhandenen Lagern. Vor allen Dingen enthält die hauptsächlich Kali führende Schicht, wie sie in der Natur gefunden wird, nicht Kainit, sondern Carnallit, Hartsalz (Sylvin, Kieserit) oder auch Sylvin für sich. Es hat lange gedauert, ehe diese Unstimmigkeit aufgeklärt wurde, und erst die richtige Vereinigung der chemischen Tatsachen mit den geologischen führte zu vollständiger Übereinstimmung. Auf die zwischendurch gemachten Erklärungsversuche, besonders über die Entstehung des Hartsalzes, die eine umfangreiche Literatur ergeben haben, kann hier, so interessant sie sind, nicht eingegangen werden.

Auf die Zechsteinzeit folgte die des Buntsandsteins, Muschelkalks und Keupers, auf die Trias folgte dann die Jura- und Kreidezeit. Während dieser ganzen Zeit des Mesozoikums war Mitteleuropa im wesentlichen in ruhiger Senkung begriffen. Die Zechsteinlager wurden von kilometerstarken anderen Schichten überlagert und versanken in die Erde. Dieses führte neben gewaltigen Pressungen zu Temperaturerhöhungen, die wesentliche Veränderungen in den Kalilagern hervorriefen. Es ist dies leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die vorhin angegebenen Salzschichten mehrfach wasserhaltige Salze enthalten. Alle kristallwasserhaltigen Salze oder Salzgemische schmelzen entweder einfach als solche bei bestimmten Temperaturen, oder sie werden in wasserärmere, feste Salze unter Bildung bestimmter Laugen zerlegt. Durch die Untersuchungen van't Hoff's und seiner Mitarbeiter sind die Umsetzungstemperaturen und die sich bildenden Salze genau bekannt, und es läßt sich auch angeben, bei welcher Temperatur, also in welcher Tiefe ungefähr, die Umsetzung vor sich gehen muß. So bilden sich aus den primären Schichten andere. In den Kali führenden Schichten tritt bei etwa 100° Anhydrit an Stelle von Gips. In weit höherem Maße noch verändern sich die übrigen Schichten. Die kalifreie Schicht wird bei etwa 60° oder 110° eine Loewit und Vanthoffit führende Schicht, aus der Kali-Magnesiumschicht bei etwa 62° eine solche mit Langbeinit. Vor allen Dingen aber zerfiel bei 83° die Kainitschicht in eine solche von Sylvin-Kieserit. Die primäre Carnallitschicht blieb unzerlegt, da hierfür eine Temperatur von 160° erforderlich wäre, die aber nicht erreicht wurde. Sie blieb also erhalten, wie sie primär entstanden war. Vollständig flüssig wurde die oberste Schicht, die Bischoffschicht bei 117°. Nach dem Einsinken in die Erde waren also die Kalisalzlager mehr oder minder stark mit Laugen durchtränkt.

Das weitere Schicksal der Salze hing jetzt davon ab, in welcher Art bei der im Tertiär einsetzenden Aufwärtsbewegung der Salze die Laugen sich verhielten. Wurden sie noch in der Tiefe durch Erdspalten nach oben gepreßt, so entstand ein Schichtenstoß, der sich durch folgende Reihenfolge kennzeichnen läßt: Zechsteinkalk, Anhydrit, Polyhalit, Loewit, Vanthoffit, Langbeinit, Hartsalz, Carnallit. Genau diese Reihenfolge hat man mehrfach gefunden und auch gerade vielfach dort, wo eine starke Pressung angenommen werden muß. Wesentlich anders wurden die Lager jedoch, wenn die durchtränkten Laugen nicht schon in der Tiefe weggepreßt wurden. Vor allen Dingen fand eine Wechselwirkung statt zwischen der oberen Chlormagnesiumlauge und den durchtränkten Salzmassen. Hier war es besonders die aus dem Kainit entstandene Sylvin-Kieseritschicht, die eine wesentliche Veränderung erfuhr. Das Eindringen von Chlormagnesium führte zu Gemischen, die die Bildung von Carnallit ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ermöglichten. Und zwar vollzog sich die Bildung dieses Salzes, wenn sich die Lager beim Aufwärtsbewegen in der Erde abkühlten. So entstanden also aus Kainit über Sylvin unter der Einwirkung von Chlormagnesium neue Carnallitlager. Auch diese sind vielfach in der Natur gefunden worden. Ebenfalls ist deren Zusammenhang mit den Hartsalzlager mit aller Schärfe festgestellt und zeigt, daß beide derselben primären Salzausscheidung (Kainit) ihre Entstehung verdanken. Es gibt also in der Natur zwei verschiedene Carnallitlager, eine primäre und eine sekundäre, die sich äußerlich stark unterscheiden. Die sekundäre ist nicht geschichtet und enthält oft andere Salze die, besonders aus den Hangenden, in die früher

weiche Schicht eingepreßt wurde. Auch die sonstige Salzfolge, wie sie sich durch die Einwirkung der Laugen nach der Theorie ergeben muß, wurde in der Natur wiedergefunden. Hierfür ließen sich viele Beispiele anführen. Die Theorie der Entstehung, wie sie eben auseinandergesetzt wurde, erklärt auch das Vorkommen anderer Salze, die sich sekundär gebildet haben müssen, wie z. B. des Polyhalits, Klauberits, Borazits oder Rinneits. Sie erklärt auch das Vorkommen von Eisen, Brom, Ammonium oder anderer seltenerer Stoffe in den Salzlager, doch ist es nicht möglich, an dieser Stelle hierauf näher einzugehen.

Neben den schon primär wirkenden Bildungsursachen sind es also besonders auch die sekundären, die zu den Salzlager geführt haben, wie sie jetzt gefunden werden. So erklärt es sich, daß gewisse Gebiete in sich gleichartig sind und von anderen unterscheiden. Z. B. zeigen die Lager im Südharz Unterschiede von denen der Mansfelder Mulde, die Staßfurter Lager von den Hannoverschen, diese von denen des Werra-Fulda-Gebietes. In keinem Falle versagt aber die Theorie.

Besondere Beachtung verdient noch die Tatsache, daß die Kaliverke sich vielfach reihenweise anordnen. Geologisch erklärt sich dieses dadurch, daß sie vielfach auf Horsten liegen, auf denen durch die Faltung der Erde die ursprünglich tiefliegenden Salzlager hochgepreßt wurden. Es ist aber als sicher anzusehen, daß auch das geringere spezifische Gewicht der Salze gegenüber den anderen Bestandteilen der Erdkruste dazu beigetragen hat, die Kalilager der Erdoberfläche näherzubringen. An den Stellen geringen Widerstandes wurden durch den starken Gebirgsdruck die leichteren und plastischen Salzmassen nach oben gepreßt. Aus diesem Grunde findet man oft jüngere Schichten über den Salzlager, während die älteren fehlen.

Dort, wo die Salzlager bei ihrem Aufsteigen mit Wasser in Berührung kamen, wurden sie charakteristisch verändert oder auch ganz aufgelöst. Der sogenannte Salzspiegel, der Gipshut und die Bildung von Kainit und anderer sekundärer Salze ist hierauf zurückzuführen.

Die bisherige Betrachtung bezieht sich auf die Zechsteinlager. Ganz anders sind die Kalilager des Elsaß und Badens. Hier findet man wechsellagernd Sylvin und Steinsalz mit Tonschüren. Zwei Kalilager werden von einer Tonschicht getrennt, und beide enthalten in Hangenden eine Carnallitschicht. Außerdem haben die Salze eigentümliche Färbung und Kristallstruktur. Diese Salzlager gehören dem Tertiär an, und ihre Entstehung ist keineswegs die gleiche wie die der Zechsteinsalze. Es kann wohl als sicher angenommen werden, daß sie ausgelaugten Zechsteinsalzen ihre Entstehung verdanken, die vielleicht ursprünglich im südlichen Teile Mitteldeutschlands ausgeschieden waren. Die Ausscheidungsfolge war vermutlich periodisch Carnallit und Steinsalz, und die Carnallitschicht wurde immer wieder durch neuhinzutretende Laugen unter Bildung von Sylvin zersetzt. Nur in der obersten Carnallitschicht geschah dieses nicht, so daß diese erhalten blieb, nachdem sie von undurchlässigen Stoffen überdeckt war.

Diese kurze Betrachtung dürfte gezeigt haben, daß die Theorie der Entstehung der Kalilager in ihren Grundzügen jetzt einwandfrei feststeht. Sie baut sich auf wenige Tatsachen auf, die im Einklang mit Chemie und Geologie sind: auf die Ausscheidung der Salze aus einem großen Meeresbecken, die primär bereits an verschiedenen Orten etwas verschieden sein konnte; auf das Einsinken der Salze in die Erde infolge Überlagerung jüngerer Schichten; auf die sich hierbei ergebenden Umsetzungen durch die Temperaturerhöhung und auf das Wiederauftauchen der Salze aus der Erdtiefe beim Abtragen der älteren Gesteine. So ist die Theorie der Entstehung der Kalilager in vollster Übereinstimmung mit den chemischen und geologischen Tatsachen. [A. 151.]

Anwendung der van't Hoff'schen Untersuchungen über die ozeanischen Salze auf die Fabrikpraxis der Kaliindustrie.

Von K. KOELICHEN, Leopoldshall.

Den phasentheoretischen Untersuchungen van't Hoff's¹⁾ über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salze und den nachfolgenden Arbeiten von Boeke²⁾, Jänecke³⁾ und d'Ans⁴⁾ ist bisher leider von verhältnismäßig nur wenigen Fachgenossen unserer Industrie diejenige Beachtung geschenkt worden, welche für diese Arbeiten mit Rücksicht auf ihre grundlegende Wichtigkeit für die Kaliindustrie erwartet werden mußte. Der Einfluß dieser Arbeiten machte sich zunächst auf dem Gebiete der Petrographie der Kalisalzsalze geltend, während ihre Auswertung in chemisch-technischer

¹⁾ Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1897—1910; „Unters. ü. d. Bildungsverh. d. ozean. Salzablagerungen“. Ausg. Precht u. Cohen. 1912. Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H.; „Zur Bildung d. ozean. Salzablagerungen“. 2 Bände. Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

²⁾ H. E. Boeke, „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie“. Verl. Gebr. Borntraeger, Berlin.

³⁾ E. Jänecke, „Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager“. Verl. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

⁴⁾ J. d'Ans, „Untersuchungen über d. Salzsysteme ozean. Salzablagerungen“, Kali 1915, H. 10—17.