

widmet und tragen noch deutlich den Stempel der Schule O. Fischers. Aber schon in diesen ersten Erlanger Jahren beginnt Gutbier selbständige Bahnen zu wandeln, indem er sich ausschließlich der anorganischen Chemie zuwendet. Sein besonderes Interesse findet zunächst das Tellur, das er vom Standpunkt des Anorganikers, Analytikers und Atomgewichtschemikers durchforscht. Schon hier in diesen ersten Arbeiten verzweigt sich sein Arbeitsgebiet, wobei ihn die eine Richtung in das Gebiet der Komplexchemie, die andere in das Gebiet der Kolloidchemie führt. So grundverschieden die Methodik, die Denkweisen und die Experimentierkunst dieser beiden, in den zwei letzten Jahrzehnten vielleicht erfolgreichsten Gebiete der anorganischen Chemie selbst heute noch sind, so finden sie beide in gleicher Weise durch Gutbier eine ständige, unermüdliche und umfassende Förderung. Vom kolloiden Tellur führt ihn sein Weg zur Darstellung des kolloiden Silbers, Platins und anderer Platinmetalle, des Goldes, Siliciums, Selens, Quecksilbers, Bleidioxids, Bors, Arsens, Antimons, Kupfers, Wismuts, und erst im vorigen Jahre hat er auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg die bisher in ihrer Durchführbarkeit viel umstrittene Synthese des kolloiden Zinks im Experiment demonstriert. Diese umfangreiche Beschäftigung mit kolloiden Systemen hatte die Untersuchung von Schutzkolloiden und ihrer spezifischen Wirksamkeit zur Folge. So entstehen die vielen Arbeiten über Stärke, Ichthyocolla, Saponin, Tubera Salep, Semen Cydoniae, Gelatine, Carrageen, Norgine, Flohsamenschleim und viele andere. Sein besonderes Interesse auf diesem Gebiete hatten in den letzten Jahren die thermischen Kolloidsynthesen und die Synthesen unter Einwirkung von Strahlungen, sowie die polychromen Hydrosole. Parallel zu diesen kolloidchemischen Arbeiten entsteht eine Fülle von Ergebnissen komplexchemischer Art, wobei insbesondere die komplexen Hexachloro- und Hexabromosalze und -säuren im Vordergrund stehen. Von diesem Gesichtspunkt aus ist eine große Reihe der Verbindungen der Platinmetalle, insbesondere des Palladiums, des Tellurs, Goldes, Selens, Antimons, Zinns, Wismuts u. a. erstmalig dargestellt und einer experimentellen Untersuchung unterzogen worden. Seine letzte in dieser Richtung ausgeführte und bisher nur zum Teil veröffentlichte Untersuchung betrifft die Aufklärung der vermeintlichen Isomerie des Kaliumpentachloro-aquoruthenates. Diese breit angelegten Forschungen dringen in die verschiedensten Gebiete ein: Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und seleniger Säure, zwischen Sauerstoff und Ruthenium, zwischen Hydroperoxyd und Tellur, die katalytische Wirkung des Platinmohrs auf Hydrazin, das Nitroxylchlorid, die Oxyde des fünfwertigen Wismuts, die niederen Oxyde des Phosphors, das vierwertige Blei, die Goldsulfide, das wasserfreie Platintetrachlorid und Platintetrabromid, die Aufnahmefähigkeit des Wasserstoffes durch Palladium, Platin, Rhodium und Iridium werden — um nur Einiges zu nennen — durchforscht. Es werden die quantitativen Bestimmungen und Trennungsmethoden für das Tellur, Palladium, Selen, der Wolframsäure mittels Nitron, des Zinks als Zinksulfat, ferner das Trennungsvorgehen von Palladium und Zinn einerseits mittels Dimethylglyoxim, andererseits durch elektrolytische Abscheidung des Palladiums ausgearbeitet — und so manches andere. — In den letzten Jahren steht A. Gutbier auf analytischem Gebiet die Schaffung einer analytischen Chemie der kolloid-dispersen Systeme vor Augen. Daß hierbei die

praktischen Tagesfragen nicht zu kurz kommen, bezeugt seine Arbeit über die schwäbischen Tone. Seine analytisch-chemische Tätigkeit führt ihn auf das schwierigste und mühevollste Gebiet der experimentellen Chemie, nämlich das der Atomgewichtsbestimmung, in welcher Richtung Arbeiten über das Palladium, Tellur und Wismut vorliegen. Aber auch Forschungen vorwiegend physikalisch-chemischer Natur — so die Elektrolyse von Wismutsalzlösungen, die Darstellung kolloiden Selens durch Elektrolyse, kolloiden Quecksilbers durch Zerstäubung, und ganz besonders die Identifizierung des bei der Elektrolyse von Thallium (I.)-sulfatlösung anodisch abgeschiedenen Oxydes als  $Tl_2O_3$  — sind in großer Zahl vertreten. Sein Sinn für Geschichte der Chemie kommt in seinem biographischen Werk über Moissan sowie in der erst im verfloßenen Frühjahr als Rektoratsrede abgefaßten Biographie über Döbereiner zum Ausdruck, während seine Tätigkeit als Lehrer in seinem „Lehrbuch der qualitativen Analyse“, seine Monographie „Chemiestudium und Chemieunterricht“ sowie auch in seinen gemeinschaftlich mit L. Birckenbach abgefaßten „Praktische Anleitung zur Maßanalyse“ und „Praktische Anleitung zur Gewichtsanalyse“ sich widerspiegelt.

In allen Abhandlungen A. Gutbiers ist der hervorstechendste Zug die getreue, unverfälschte, unvoreingenommene, hypothesenfreie Wiedergabe der Naturerscheinung an sich. Alle seine Arbeiten sind im chemischen Laboratorium geboren und groß geworden und sind abhold allen mehr oder minder unsicheren, nachträglich am Schreibtisch erdachten Spekulationen oder Systemen oder Verallgemeinerungen auf noch nicht experimentell überprüfte Gebiete. Das schöne Phänomen — im Goetheschen und nicht im Newtonschen Sinne — und das richtig beobachtete Experiment als solches waren es, was ihn lockte. Nicht so sehr der Unterschied in den Quantitäten, als der in den Qualitäten war es, worauf seine ausgeprägte Beobachtungsgabe ansprach, und gleich seinem großen Lehrer A. Werner vermeidet er es im allgemeinen, seine Ergebnisse nachträglich in mathematische Gleichungen oder graphische Darstellungen zu zwingen.

A. Gutbier ist nicht mehr. Ein glückliches Familienleben ist zerstört, eine große Schar aufrichtig ergebener Freunde ist in Trauer und Bestürzung versetzt, Hunderte, ja vielleicht Tausende von deutschen Chemikern haben ihren geliebten Lehrer verloren, große Pläne der Wissenschaft sind unausgeführt geblieben. Die Universität Jena betrauert ihren Rektor, die mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät ihren ersten Dekan, das Jenaer chemische Laboratorium seinen Direktor. Unser Verein hat in ihm, namentlich in seiner Wirksamkeit als Vorstand der anorganisch-chemischen Fachgruppe eines seiner tätigsten Mitglieder verloren. In der Erinnerung aller wird Gutbier als ein sehr erfolgreicher Forscher, Lehrer und Organisator fortleben.

[A. 317.]

## Fortschritte in der Kaliwirtschaft

von Prof. Dr. OSKAR ECKSTEIN.

Leiter der wissenschaftlichen Abteilungen des Deutschen Kalisyndikats, Berlin.

(Eingeg. 2. Nov. 1926.)

Heute spuken in der halbwissenschaftlichen Presse düstere Prognosen von kommender Hungersnot angesichts der Unmöglichkeit, die landwirtschaftliche Anbaufläche der Welt der erwarteten Bevölkerungszunahme

entsprechend zu vergrößern. Die Welt verdankt der Erschließung der anorganischen pflanzlichen Nährstoffquellen — der Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffdünger — und der Herbeiführung von besserer Ausnutzung der dargebotenen Nährstoffe in der Kulturpflanze durch zielbewußte Leistungszüchtung die Hoffnung, daß diese pessimistischen Prophezeiungen zunichte werden. Wir wissen, daß landwirtschaftliche Erträge pro Hektar einer Steigerung fähig sind, die auf unbestimmte Zeit hinaus, ohne Vergrößerung der Anbaufläche, die hinreichende Ernährung der Bevölkerung der Erde gewährleistet.

Die Ausbreitung unserer mechanistischen Zivilisation hat die Menge verfügbarer „natürlicher“ Düngemittel beeinträchtigt und so dazu beigetragen, die zwangsläufige Umleitung der Ernährung der Pflanze zum Kunstdünger zu beschleunigen. Der Ersatz der Zugtiere durch das Automobil bedeutete eine Verminderung der Stallmisterzeugung. Die hygienischen Erfordernisse des Zusammenlebens in Großstädten ließen sich mit einer restlosen Verwertung der früher als Düngemittel wichtigen menschlichen Fäkalien nicht vereinen.

Daß die Herstellung der künstlichen phosphorsäure-, stickstoff- und kaliumhaltigen Düngestoffe unter diesen Umständen in die allererste Linie der lebenswichtigen Weltindustrien trat, war die notwendige Folge.

Die besondere Rolle, die unter diesen drei Pflanzennährstoffen dem Kalium zukommt, hat Liebig bereits gekennzeichnet, indem er den Ausspruch tat: „Das Kali ist mit den Kohlehydraten vergesellschaftet“<sup>1)</sup>. Eine kritische Sichtung der zahlreichen Arbeiten, die seit Liebig's Zeiten über die Bedeutung des Kaliums für die Pflanzenernährung erschienen, ergibt die überraschende Feststellung, daß heute, trotz zahlloser Versuche, welche die Unentbehrlichkeit des Kaliums als Pflanzennährstoff erweisen, das innere Wesen der Rolle des Kaliums immer noch der Aufklärung harret<sup>2)</sup>. Tausende von Versuchen haben bestätigt, daß sich Kalium hauptsächlich dort in großen Mengen findet, wo Kohlehydrate, wie Stärke und Zucker, sich bilden und umbilden. Merkwürdig ist aber, daß die Stoffe, zu deren Bildung Kalium benötigt wird, kein Kalium enthalten, während z. B. der für die Eiweißbildung benötigte Stickstoff sich im Eiweißmolekül wiederfindet. Die Stoklasasche Erklärung<sup>3)</sup>, daß die radioaktiven Eigenschaften des Kaliums als die Ursachen seiner Düngewirkung anzusehen seien, ist vorläufig noch unerwiesen.

Offenbar spielt das Kalium nicht nur bei der Bildung der Kohlehydrate im Pflanzenorganismus, sondern auch bei ihrem notwendigen Transport im Laufe des Entwicklungsprozesses eine große Rolle. Auch bei der Eiweißbildung scheint das Kalium maßgebend beteiligt zu sein. Wie neuere Versuche von Brehmer am Forschungsinstitut für Kartoffelbau an der Biologischen Reichsanstalt für Forst- und Landwirtschaft in Dahlem ergeben haben, sind es gerade die eiweißreichen Pflanzen, die erhebliche Mengen an Kali speichern<sup>4)</sup>. Seine durch eingehende anatomische und mikrochemische Untersuchung ermittelten Ergebnisse besagen, daß das Kali in Ver-

bindung mit den stickstoffhaltigen Lebens- und Reservestoffen stehen muß, sowie in engster Beziehung zur Lebensfähigkeit der Zellen, daß es von Einfluß auf die Wachstumsenergie lebender Zellen ist, daß es auf solche Zellen wirkt, welche durch starke Teilungsfähigkeit dem Aufbau der Pflanze dienen, und daß es bei der Leitung und Speicherung der gebildeten Assimilationsprodukte beteiligt ist. Nach Brehmer liegt in dem Zusammenwirken des Kalis mit dem Eiweiß geradezu der Hauptpunkt der Stoffwechselfrage bei der Kartoffelpflanze, indem eine ganz bestimmte Menge Kali in der Pflanze das Protoplasma, d. h. Eiweiß, in der Konsistenz hält, welche der Pflanze das Wachstumsoptimum gibt.

Erhebliche Unterschiede existieren in der qualitativen Düngewirkung der verschiedenen Kalisalze — insbesondere des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kaliums<sup>5)</sup>. Über Versuche, welche die Bedeutung der Magnesia in den handelsüblichen Kalisalzen und die Rolle der Säurereste, an welche das Kali gebunden ist, aufklären, berichtet Jacob<sup>6)</sup>.

Großes Interesse hat in den letzten Jahren die Frage der Bestimmung des Kalibedarfes der Böden gefunden. Die chemische Analyse hatte bei der Lösung dieser Frage versagt. Wagner, Darmstadt, gebührt das Verdienst, erkannt zu haben, daß nur der exakte Felddüngungsversuch die praktische Ermittlung des Nährstoffbedürfnisses der Böden gestattet. Der Wunsch, eine Methode zu haben, welche genauer und auch schneller als der Felddüngungsversuch eine quantitative Bestimmung der im Boden vorhandenen Menge an aufnehmbarem Kali ermöglicht, scheint in letzter Zeit durch die Methoden von Mitscherlich und Neubauer seiner Erfüllung nähergekommen zu sein.

Mitscherlich gründet seine Methode der Bodenuntersuchung auf das von ihm aufgestellte Gesetz der Wirkungswerte der Wachstumsfaktoren<sup>7)</sup>. Nach diesem Gesetz ist die Ertragssteigerung, welche eine bestimmte Menge eines Pflanzennährstoffes bewirkt, proportional dem Abstand des Ertrages, der bei der zur Verfügung stehenden Nährstoffmenge möglich ist, von dem Höchstertrage, der bei einer optimalen Gabe des betreffenden Nährstoffs unter den herrschenden Verhältnissen erwartet werden kann. Um den Nährstoffgehalt eines Bodens zu bestimmen, setzt Mitscherlich verschiedene Gefäßversuche mit steigenden Düngergaben an und beobachtet die Ertragssteigerungen, welche die einzelnen Düngungen bewirken. Diese Beobachtungen ermöglichen es ihm, auf Grund seiner Formel eine Kurve zu konstruieren, aus welcher er z. B. den Gehalt des Bodens an aufnehmbarem Kali bei der Düngung Null ablesen kann.

Neubauer bestimmt den Kali- und Phosphorsäuregehalt des Bodens, indem er in 100 g Boden 100 Roggenpflänzchen wachsen und den Boden durch die Wurzeln der Roggenpflänzchen erschöpfen läßt. Die Bestimmung der von den Pflänzchen aufgenommenen Kalimenge gibt ihm ein Maß für den Gehalt des Bodens an aufnehmbarem Kali<sup>8)</sup>.

Wenn auch die Methoden von Mitscherlich und Neubauer noch nicht eine exakte Feststellung des

<sup>1)</sup> Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Braunschweig 1846.

<sup>2)</sup> W. Mayer, Z. ang. Ch. 34, 95; Neuere Ansichten über die Bedeutung des Kaliums im Pflanzen- und Tierkörper; Krichke, Das Kali, Bd. 1. Stuttgart 1923, Verl. Ferd. Enke.

<sup>3)</sup> Stoklasa: Bioch. Ztschr. 1920, S. 109.

<sup>4)</sup> v. Brehmer, Der Einfluß des Kalis auf den inneren Bau der Kartoffelpflanze. Ern. der Pflanze 1922, S. 82.

<sup>5)</sup> Jacob, Welche Vorzüge hat das schwefelsaure Kali gegenüber dem Chlorkalium? Kali 1926, S. 133.

<sup>6)</sup> Jacob, Über die Bedeutung der schwefelsauren Magnesia als Düngemittel. Chem. Ztg. 1921, Nr. 56.

<sup>7)</sup> Mitscherlich, Die Bestimmung des Düngerbedürfnisses des Bodens. Berlin 1925, Verl. Parey.

<sup>8)</sup> Neubauer, Die Bestimmungsmethoden des Düngerbedürfnisses des Bodens. Ztschr. f. Pflanzenernährung und Düngung, B. 1925, S. 32.

Kalibedarfs eines Bodens ermöglichen<sup>9)</sup>, so liefern sie doch, im Zusammenhang mit den Feldversuchen, sehr wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung des Düngedarfs des Bodens.

Daß die Kalidüngungsfragen gerade in der deutschen Wissenschaft die eingehendste Behandlung fanden, hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Kaligewinnung, im Gegensatz zu der Industrie der stickstoff- und der phosphorsäurehaltigen Dünger, an deutsches Rohmaterial gebunden war. Gegenüber der deutschen Erzeugung von Kali war bis zum Jahre 1914 die in einzelnen anderen Ländern bestehende Gewinnung von Kalidüngemitteln aus Holzasche, Melasse, Seetang, Hochofengas und dgl. ein vernachlässigenswerter Faktor.

Während des Weltkrieges war das deutsche Kali durch die Blockade von den internationalen Märkten abgeschlossen. Die Nichtverfügbarkeit des Kalis in den überseeischen Ländern brachte, insbesondere in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, eine gewaltige Demonstration der Folgen, welche Kalihunger für den modernen Landbau nach sich ziehen muß.

Kalimangelerscheinungen sind in Deutschland, namentlich von der Versuchsstation Bernburg<sup>10)</sup>, zum Gegenstand eingehender Forschungen gemacht worden. Sie äußern sich im Auftreten von Verfärbung in den Blättern, zum Teil sogar in krankheitsartigen Erscheinungen von weitgehendem Zerfall.

Die Demonstration in größtem Maßstab, welcher der durch den Krieg bedingte Kalimangel in den Vereinigten Staaten nach sich zog, bestätigte die Erfahrungen in den landwirtschaftlichen Versuchsstationen, und die Demonstration der Folgen des Kalimangels für die Volkswirtschaft war um so eindrucksvoller, als der Kriegserfordernisse halber in den Vereinigten Staaten gerade zu jener Zeit eine Höchststeigerung der landwirtschaftlichen Erzeugung mit allen Mitteln gefördert werden sollte. Berichte über Ausfälle in den kalihungrigen Ernten kamen insbesondere aus den intensiv bewirtschafteten südlichen und östlichen Staaten der Union. Die amerikanische Regierung wies darauf hin, daß für das wirtschaftliche Wohlergehen des Landes die Zufuhr von Kali als Pflanzenernährung unerlässlich wäre, und daß ohne Kali die Landwirte den Nahrungsbedarf einer ständig wachsenden Bevölkerung nicht hinreichend decken könnten. Qualität und Quantität der Ernten wurden durch Kalihunger geschädigt. In einer offiziellen Veröffentlichung des amerikanischen Handelsministeriums<sup>11)</sup> wird erwähnt, daß durch den Mangel an Kalidünger in den Jahren 1917—1918 amerikanische Gemüse in ungeheuren Mengen die Märkte in verdorbenem Zustand erreichten und damit ernsthafte Verluste für die Landwirte und Schädigung der Volksernährung entstanden.

Die Erkenntnis der Notwendigkeit der Kalidüngung, welche durch derartige katastrophale Erfahrungen über Folgen des Kalimangels gefördert wurde, war dafür verantwortlich, daß während des Krieges in verschiedenen Ländern großzügige Versuche gemacht wurden, den Ausfall an deutschem Kali durch Erschließung heimischer Quellen für die Fabrikation von Kalidüngemitteln aus-

zugleichen. Die Kriegsjahre brachten Berichte über anscheinend vielversprechende Resultate aus der Verarbeitung von natürlichen Silicaten, insbesondere von Feldspat und Alunit; Staub von Zementfabriken, der nach amerikanischen Berechnungen hätte 100 000 t Kali im Jahre liefern können, wurde zur Verwertung herangezogen. Die kalihaltigen Rückstände vertrockneter Salzseen in Kalifornien gewannen erneut Beachtung. Die großen Mengen Kelp, die sich längs der pazifischen Küste von Kalifornien bis Alaska finden, Abfälle der Zuckerfabriken, Holzasche, Wollwaschlaugen wurden zur Verarbeitung von Kali in jener Zeit herangezogen, in der das deutsche Kali durch den Krieg vom Weltmarkt abgeschnitten war.

Im Jahre 1918 waren in den Vereinigten Staaten nicht weniger als 128 Fabriken für Kalierzeugung auf den Markt getreten, deren Produktion sich auf 207 000 t Rohsalze im Wert von 65 Mill. M. belief. Andere Länder — z. B. Japan, mit 49 Kalifabriken im Jahre 1917 zur Gewinnung von Kali aus Seetang, Italien, das Versuche zur Darstellung von Kali aus Leucit unternahm, Rußland, mit einer Erzeugung von 20 000 t Pottasche im Jahre 1917, Chile, mit 10 000 t Kalisalzen aus Rohsalpeter — waren als eine Folge der Absperrung Deutschlands als Konkurrenten der deutschen Produktion auf dem Weltmarkt erschienen.

Nach Kriegsende erschien für die deutsche Kaliindustrie eine Bekämpfung dieser neuerstandenen Konkurrenz um so schwieriger, als die widrigen finanziellen Verhältnisse der Nachkriegszeit jede großzügige Verbesserung der eigenen Kalierzeugung erschwerten, während die Entwicklung der fremden Kaliindustrien von ihren Regierungen durch Subventionen und Gesetzgebung begünstigt wurde. Für die deutsche Kaliindustrie wurde der Zustand noch gewaltig verschärft durch die Abtretung der elsässischen Kalilager, deren Entwicklung 10 Jahre vorher durch die deutsche Industrie in Angriff genommen worden war. Die Lage schien um so kritischer, als in Spanien während des Weltkrieges Schritte zur Ausbeutung katalonischer Carnallitlager getroffen worden waren, deren Existenz schon seit vielen Jahren bekannt war, und im Osten die Kalifelder von Kalusz, die schon im Jahre 1862 entdeckt worden waren und deren Erzeugung 1913 2344 t betrug, unter Beihilfe der polnischen Regierung in weitestgehendem Maße ausgebeutet werden sollten.

Daß die Erschütterung der beherrschenden Stellung des deutschen Kalibergbaus nicht zu einem verhängnisvollen Zusammenbruch der deutschen Kaliwirtschaft führte, ist der weitsichtigen und verständnisvollen Politik zuzuschreiben, welche die deutsche Kaliwirtschaft schon in jenen Zeiten führte, in welchen keine nennenswerte Konkurrenz existierte, die das Syndikat an einer rücksichtslosen Ausbeutung seiner Monopolstellung hätte verhindern können. Die Politik des Deutschen Kalisyndikats stand stets im schärfsten Gegensatz zu der der „klassischen“ Monopolindustrien, die auch nur temporär dauernde Machtstellungen zu Preissteigerungen und zur Erzielung ungeheurer Konstellationsgewinne mißbrauchten. Die Politik des Deutschen Kalisyndikats wird prägnant durch eine graphische Gegenüberstellung der Preise der Kalidünger verglichen mit den Preisen einiger der wichtigsten landwirtschaftlichen Erzeugnisse illustriert. Ein Studium der Indexkurve zeigt, beginnend mit den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts, eine sehr stetige Tendenz der Kalipreise, die um so mehr auffallen muß, als die gleiche Periode eine im allgemeinen, wenn auch nicht im Verhältnis zu

<sup>9)</sup> Rippel, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, A, 1926, S. 66; D. Meyer, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung, B, 1926, S. 433.

<sup>10)</sup> Wimmer, Arb. d. D. L. G. 143, S. 3; Römer u. Wimmer, Mitteilungen der Herzogl. Anh. Vers.-Station, Bernburg. Nr. 42. Staßfurt 1907, Verlag R. Weicke.

<sup>11)</sup> Hoar and Concannon, Potash, Trade Promotion Series No. 33, S. 43, Washington 1926.

den allgemeinen Kosten der Lebenshaltung steigende Tendenz der Preise landwirtschaftlicher Erzeugnisse brachte. In dem Zurückbleiben der Kalipreise drückt sich das Resultat der technischen Verbesserungen und der erfolgreichen Rationalisierungsbestrebungen der Kali-gewinnung aus (über die noch weiter unten die Rede sein soll), welche einen günstigen Einfluß auf die Erzeugungspreise der Kalidüngesalze ausübten.

Diese Bewegung kam zum Stillstand im Jahre 1924, als die Modernisierung der Kalibergwerke und der Kalifabriken im wesentlichen ihre Vollendung gefunden hatte und die finanzielle Belastung der Wirtschaft die Einstandspreise der Kaliindustrie ungünstig beeinflusste.

Indexpreise für deutsches Kali und die wichtigsten landwirtschaftlichen Erzeugnisse in den Jahren 1880—1925 <sup>12)</sup>

Jahr	Durchschnitts- preise für 1 dz Kali*)	Indexpreise für 100 kg **):					Durchschnitts- index der land- wirtschaftl. Erzeugnisse
		Kali	Roggen	Weizen	Kar- toffeln	Fleisch	
1880	23,52	100,0	100,0	100,0			100,0
1881	23,71	100,8	101,2	104,9		100,0	103,1
1882	24,46	104,0	92,0	82,6	100,0	98,7	91,1
1883	23,39	99,4	83,1	76,4	153,4	98,5	102,9
1884	23,50	99,9	75,0	78,2	108,3	91,7	88,3
1885	23,35	99,3	73,3	76,3	88,7	94,2	83,1
1886	23,63	100,5	72,4	70,2	82,4	90,1	78,8
1887	24,06	102,3	75,0	65,8	91,7	86,2	79,7
1888	23,37	99,4	75,8	72,3	104,4	84,6	84,3
1889	22,76	96,8	79,0	82,6	93,1	98,8	88,4
1890	22,76	96,8	78,4	104,3	100,3	112,9	99,0
1891	22,55	95,9	97,5	118,7	175,8	107,4	124,9
1892	21,30	90,6	83,5	101,2	150,7	109,3	111,2
1893	20,79	88,4	65,3	85,5	105,5	104,2	90,2
1894	20,78	88,4	55,6	73,2	102,2	106,5	84,4
1895	20,85	88,6	57,5	76,6	114,6	101,2	87,5
1896	20,12	85,5	59,2	82,9	94,8	96,0	83,2
1897	19,55	83,1	62,7	92,9	119,3	105,0	95,0
1898	19,64	83,5	71,4	102,4	117,9	107,9	99,9
1899	19,60	83,3	70,3	85,9	103,6	101,8	90,4
1900	20,00	85,0	66,3	86,6	124,0	103,7	95,2
1901	19,30	82,1	65,8	91,8	108,0	110,3	94,0
1902	19,13	81,3	66,5	90,9	99,7	115,4	93,1
1903	19,19	81,6	62,3	88,6	123,7	110,7	96,3
1904	18,95	80,6	61,7	95,6	153,2	111,2	105,4
1905	18,50	78,7	67,8	95,7	147,1	127,8	109,6
1906	18,59	79,0	74,6	98,1	95,3	135,6	100,9
1907	18,98	80,7	87,6	113,5	146,3	124,4	117,9
1908	18,59	79,0	84,7	117,1	148,8	123,2	118,4
1909	18,74	79,7	79,4	127,8	137,6	127,2	118,0
1910	17,36	73,8	70,4	113,1	112,1	133,4	107,3
1911	17,93	76,2	78,4	110,2	164,5	129,7	120,7
1912	18,55	78,9	86,2	116,5	194,2	151,1	137,0
1913	18,24	77,6	75,0	104,3	149,9	153,8	120,5
1914	18,19	77,3	83,0	116,1	162,8	140,0	125,5
1924	14,29	60,8	77,9	101,0	120,7	159,0	114,7
1925	14,44	61,4	93,7	127,9	112,4	183,2	129,3

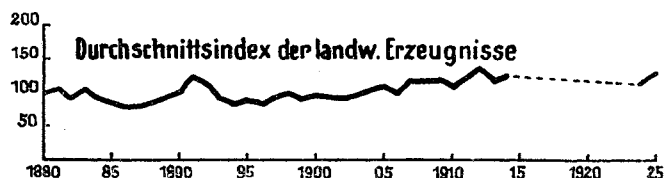
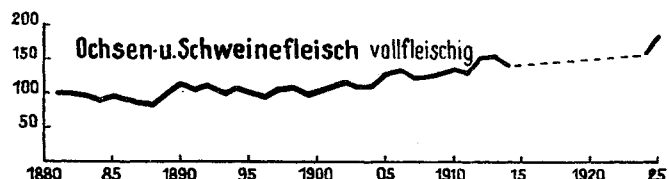
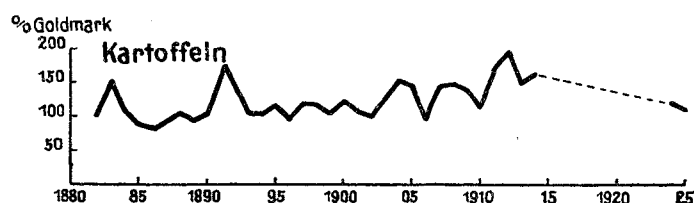
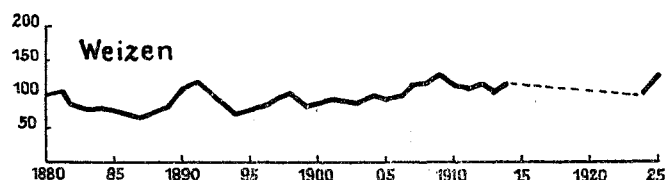
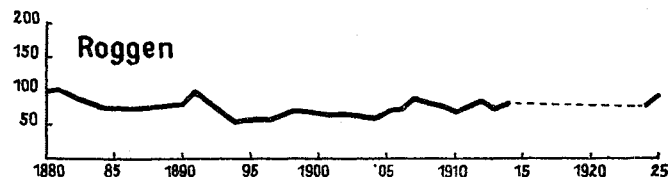
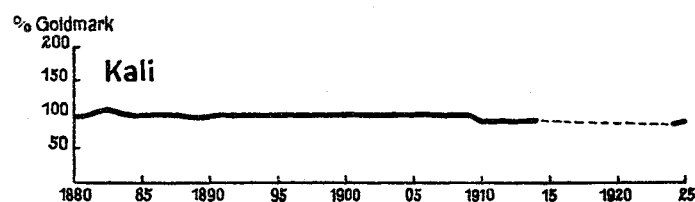
Die Goldmarkpreise 1914—1923 sind infolge des Krieges und der Inflation nicht genau festgestellt. Die Indexpreise der landwirtschaftlichen Produkte sind nach den amtlichen deutschen Notierungen berechnet auf einer Basis von 100 für die zeitlich erscheinende Notierung. Die angegebenen Indexpreise für Kali sind aus den Durchschnittspreisen ab Werk, lose, per 100 kg für Kainit, 20, 30 und 40%iges Düngesalz und Chlorkalium nach den statistischen Aufstellungen des Deutschen Kalisyndikats errechnet.

<sup>12)</sup> Nach Berechnung der statistischen Abteilung des Deutschen Kalisyndikats G. m. b. H.

\*) Berechnet nach den Werkspreisen für alle Salzsorten ohne Berücksichtigung von Rabatten und Sondervergütungen.

\*\*) Aus den verfügbaren amtlichen deutschen Notierungen.

Preisentwicklung für deutsches Kali und die wichtigsten landwirtschaftlichen Erzeugnisse in den Jahren 1880—1925.



..... Die Goldmarkpreise 1915—1923 sind infolge des Krieges und der Inflation nicht genau festzustellen. Die Indexzahlen für Kali sind berechnet aus den Durchschnittspreisen für Kainit, 20%-, 30%-, 40%-Kalidüngesalz und 50—60% Chlorkalium.

Als im Jahre 1919 das deutsche Kali wieder auf dem Weltmarkt erschien zu Preisen, die nicht über denen der Vorkriegszeit lagen, war die Folge der rapide Zusammenbruch der künstlich gezüchteten ausländischen Kaliindustrien, die nur dank der durch Ausschaltung der deutschen Produktion ungeheuer gesteigerten Kriegskalipreise arbeiten konnten. Von den 128 amerikanischen Fabriken des Jahres 1918 waren z. B. im Jahre 1922 noch ein Dutzend übriggeblieben, deren Erzeugung kaum 5% der Produktion von 1918 betrug.

Gegenwärtig verteilen sich 95% der amerikanischen Kaliproduktion auf nur zwei Betriebe: die American Potash & Chemical Corporation, welche die Salzlück-

stände des Searles-Sees in Kalifornien ausbeutet, und die U.-S. Industrial Alcohol Company, welche die kalihaltigen Rückstände bei der Alkoholfabrikation verarbeitet.

Das Vorkommen ausgedehnter Kalilager in Texas, über das in der amerikanischen Presse unter sensationellen Titeln viel geschrieben wurde, ist vorläufig, vom Standpunkt des praktischen Bergbaus betrachtet, problematisch. Das gleiche trifft auf Kalivorkommen zu, über die in Abessinien, in Indien, in Kanada, in Peru und Rußland gemeldet wurde.

Die folgende Tabelle zeigt, in welcher Weise sich die Kaliproduktion der Welt zwischen den verschiedenen Erzeugungsquellen verteilt. Nicht berücksichtigt sind in dieser Tabelle kleine Quantitäten von Kali (etwa 1000 t im Jahre 1920), die in Abessinien in der Nähe der Küste des Roten Meeres gewonnen werden, ferner die Kalierzeugung Spaniens in den Minen von Suria, und die Kaliproduktion von Italien, Rußland, Südamerika und Japan. Die Kalierzeugung in diesen Ländern ist gegenwärtig so geringfügig, daß sie auf dem Weltmarkt keine Rolle spielt.

Weltproduktion an Kali ( $K_2O$ ) nach Angaben des Internationalen Landwirtschaftlichen Instituts in Rom.

Länder	1913 Tonnen	1921 Tonnen	1922 Tonnen	1923 Tonnen	1924 Tonnen	1925 Tonnen
Deutsch- land*) . .	1 110 369	921 147	1 295 544	885 936	842 060	1 225 512
Frankreich	58 000**)	146 355	207 123	248 698	271 614	270 000
Polen . . .	150	2 693	15 493	28 182	22 218	15 140
Vereinigte Staaten . .	—	9 227	10 627	18 339	20 725	25 439
Britisch- Indien . .	14 694	13 101	11 225	8 197	8 520	ca. 6 000
Weltpro- duktion .	1 183 213	1 092 523	1 540 012	1 189 352	1 165 137	1 542 091

Nach diesen Angaben betrug die deutsche Erzeugung 1925 79,5%, diejenige Frankreichs (im Elsaß) 17,5%, beide zusammen also 97% des Weltabsatzes. Eine Verständigung zwischen dem Deutschen Kalisyndikat und den elsässischen Erzeugern wurde im Jahre 1924 angebahnt. Sie ist ein natürlicher und weiterer Ausbau des Rationalisierungsprozesses, der seit Jahren sich innerhalb der deutschen Kaliindustrie vollzieht, und sie verfolgt den Zweck, Verteuerung der Absatzkosten zu vermeiden, aus der letzten Endes zum Schaden der Landwirtschaft eine Verteuerung der Kalidünger resultieren müßte.

Ohne die Rationalisierungstendenz, die sich durch die Geschichte der deutschen Kaliwirtschaft wie ein roter Faden zieht, wären heute im deutschen Kalibergbau zweifellos die wirtschaftlichen Zustände schlimmer als jene, welche bis in die jüngste Zeit in den englischen Kohlenbergwerken herrschten und die schließlich in dem für die englische Volkswirtschaft so verhängnisvollen Kohlenstreik resultierten. Die Erkenntnis, daß die Anzahl der Förderstätten im Verhältnis zum Absatz zu stark gewachsen war, beförderte zunächst den Zusammenschluß zu Konzernen. Von den in der Kriegszeit vorhandenen 191 selbständigen Kaliwerken war Mitte 1926 die Anzahl der unabhängigen Kalierzeuger auf 12 gefallen. Innerhalb dieser 12 mehr oder minder großen Verbände wurde dazu übergegangen, die weniger leistungsfähigen oder wegen ihrer weniger guten Salzvorkommen nicht rentablen Werke zugunsten der besseren zu schließen. Da-

durch, daß die Anteile am Absatz von ersteren auf letztere übertragen wurden, wurden die Ansprüche an die Leistungsfähigkeit einzelner Werke stark gesteigert, was sich in einer Verbesserung der Arbeitsmethoden und in Fortschritten im Bau der Apparatur auswirken mußte.

Die wirtschaftliche Einschätzung, welche die deutsche Kaliindustrie in ihrer heutigen Form in der internationalen Welt genießt, wird am besten durch die Aufnahme illustriert, welche im Jahre 1925 die erste Tranche der 300 Millionen Mark-Anleihe des Deutschen Kalisyndikats auf den europäischen Finanzmärkten fand. Der Andrang zu der Zeichnung war so groß, daß die Listen, die amtlich um 9 Uhr geöffnet wurden, schon um 9.15 Uhr geschlossen werden konnten. Die Zeichnung an englischen, schweizerischen, holländischen und skandinavischen Banken hätte einen Mindestbetrag von 1200 Mill. Mark ergeben<sup>13)</sup>.

Zur wissenschaftlichen Durchforschung der Fabrikationsvorgänge, zur Auffindung neuer Verfahren und ihrer Nutzbarmachung für die Industrie wurde in Leopoldshall im Jahre 1920 die Kaliforschungsanstalt begründet. Durch sie wurde eine enge Verbindung zwischen Wissenschaft und Technik, wie sie auf großen Gebieten der chemischen Industrie Deutschlands bereits mit Erfolg sich betätigte, geschaffen. Diesem Zusammenarbeiten zwischen den auf den Werken tätigen Chemikern und denen des Forschungsinstituts ist eine große Anzahl von Verbesserungen in den Fabrikationsmethoden, sowie von Vervollkommnungen des apparativen Teiles zu verdanken. Auch die Wärmewirtschaft wurde in den Kreis der Arbeiten der Kaliforschungsanstalt einbezogen.

In kurzen Ausführungen seien nur die Fortschritte in den eben skizzierten Richtungen besprochen. Die Fortschritte, die der Bergbau im Westen und Osten in den Kohlenrevieren machte, kamen auch dem Kalibergbau zugute, wenn sie natürlich auch dem eigenartigen Vorkommen der Kalisalze entsprechende Abänderungen erfahren mußten. Die Aufstellung elektrischer Fördermaschinen hat eine weite Verbreitung gefunden, namentlich haben sie es ermöglicht, auf Schichten, die keine eigene Aufbereitungsanstalt besitzen, ohne besondere Kesselanlagen und Dampfmaschinen auszukommen. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der Förderung wurde durch ausgiebige Verwendung von Schüttelrutschen erzielt. In der Streckenförderung sind die früher viel verwendeten Pferde verschwunden. Seilförderung, elektrische oder Benzinlokomotiven sind an ihre Stelle getreten. Durch die Verwendung der für die verschiedene Härte der Salze geeigneten Sprengstoffe ist man bestrebt, bei tunlichst sparsamem Verbrauch die größtmöglichen Leistungen zu erreichen. Wo es die Art der Kalisalze (Sylvinit und Hartsalze) und ihre Lageverhältnisse zulassen, ist man zur Verfüllung der leergeforderten Hohlräume, die nach bergpolizeilicher Vorschrift zu erfolgen hat, vom Handversatz zum Spülversatz übergegangen. Dazu werden die in der Fabrik entfallenden Rückstände sowie die Kesselasche vermittle einer von Tage bis in die Abbaue verlegten Stahlrohrtour eingespült. Man verwendet zum Spülen eine konzentrierte Salzlösung, welche dann unten wieder aufgefangen und zutage gepumpt wird. Sie dient wieder zum Einpumpen neuen Rückstandes. Durch dieses Verfahren gelingt es, die Hohlräume, welche durch die Gewinnung der Kalisalze entstanden sind, so vollständig mit einer immer härter werdenden Salzmasse auszufüllen, daß Befürchtungen wegen Bergschäden, die

\*) Mengen zum Verbrauch geliefert.

\*\*) Elsaß.

<sup>13)</sup> Köln. Ztg. vom 9. Dezember 1925.

durch Senkung der Erdoberfläche über den Bergwerken entstehen könnten, vollständig ausgeschlossen sind.

Die Bestrebungen der deutschen Industrie, eine bessere Ausnutzung der Kohle herbeizuführen, mußten sich natürlich auch in der Kaliindustrie bemerkbar machen. Die Verbesserung bezog sich einerseits auf die Ausnutzung der bekannten Fortschritte in Feuerung und Dampferzeugung, anderseits auf die konsequente Vermeidung der Verwendung von Frischdampf für Fabrikzwecke durch Ausnutzung von Kolbengegendruckmaschinen und Anzapfturbinen. Die großen Kraftzentralen wurden für die Arbeitsbedürfnisse der Betriebe weitgehend nutzbar gemacht. Mit ihrer rationellen Energie- und Wärmewirtschaft sind heute die großen deutschen Kaliwerke Musterbeispiele modernsten rationellen Betriebes.

Interessant ist die großzügige Verwendung, welche Kältemaschinen in den Kaliwerken gefunden haben. Die Umsetzung von Magnesiumsulfat (einem Nebenprodukt der Kaligewinnung) und Kochsalz zu Natriumsulfat geht bekanntlich bei niedriger Temperatur ( $3-4^{\circ}$ ) optimal von statten. Während früher die Glaubersalzdarstellung in den Kaliwerken deshalb nur im Winter vorgenommen werden konnte, ist jetzt durch Verwendung künstlicher Kälte die Herstellung von Glaubersalz während des ganzen Jahres kontinuierlich durchgeführt.

Die Verarbeitung der Kalisalze in den Fabriken der Kaliwerke bezweckt, ein im Kaligehalt höheres Produkt zu erzielen, als es die bergmännische Gewinnung der Natursalze allein bieten kann. Es sind bekanntlich drei Salze, welche in Betracht kommen: der Carnallit, der Sylvinit und das Hartsalz, ein Gemisch von Chlorkalium, Kieserit und Kochsalz. Sylvinit und Hartsalz sind an die Stelle des Kainits getreten, da dieser kaum mehr vorkommt oder, wo noch geringe Mengen vorhanden sind, wegen der Gefahr der Gewinnung — er liegt als „Hut“ oben auf den Lagern — nicht mehr abgebaut wird. Sein Name ist aber für die beiden vorgenannten Salze als Handelsmarke geblieben. Als kurz nach der Jahrhundertwende die großen Kalilager am Südharz, im Werragebiet und in Hannover aufgeschlossen wurden, traten die beiden unteren Salze, der Sylvinit und das Hartsalz, statt des früher als Hauptrohstoff verwendeten Carnallits, als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des hochprozentigen Chlorkaliums auf den Plan. Es zeigte sich bald, daß bei der Verarbeitung des Sylvinites ein Produkt erhalten wurde, welches viel reiner war als das aus dem Carnallit gewonnene. Es gelang, mit nicht unverhältnismäßig hohen Kosten ein ganz hochprozentiges Chlorkalium von mindestens 98% Chlorkalium herzustellen, nach welchem die in dem ersten Jahrzehnt sich rapid entwickelnde elektrolytische Industrie dringend verlangte. Die Sylvinitverarbeitung hatte außerdem noch den Vorteil, daß bei ihr keine lästigen chlormagnesiumhaltigen Abwässer entfielen, deren Beseitigung in den kleineren Vorfluten auf Schwierigkeiten gestoßen wäre. Die Verarbeitung der Hartsalze ergab zwar kein so hochwertiges Chlorkalium, dafür aber bot der in großem Prozentsatz beigemengte Kieserit die Möglichkeit, schwefelsaure Salze, auf welche die Carnallitverarbeitung wegen des in Begleitung des Carnallites auftretenden Kieserits gegenüber dem Sylvinit das Monopol hatte, billiger als die Carnallitwerke herzustellen. Die carnallitverarbeitenden Werke hatten daher schwer um ihre Existenz zu kämpfen, was die Veranlassung wurde, die alten Verfahren einer gründlichen Nachprüfung auf ihre Verbesserungsmöglichkeit zu unterziehen. Hier hat die Kaliforschungsanstalt Vorzügliches geleistet und, fußend auf den klassischen Arbeiten v. a. n 't H o f f s über die ozeanischen Salzablagerungen, die Lösevorgänge na-

mentlich bei der Carnallitverarbeitung wissenschaftlich erforscht.

In keiner anderen Industrie existieren Löseprobleme von ähnlichem gigantischen Ausmaß wie in der Kaliindustrie. Die Art und Weise, in welcher diese Probleme bearbeitet und der Laboratoriumsversuch in den Fabrikbetrieben in die Praxis übertragen wurde, bildet ein höchst anziehendes Kapitel der angewandten physikalischen Chemie. Durch die systematische Benutzung von Löselaugen richtiger Zusammensetzung bei optimaler Temperatur in kontinuierlich arbeitenden Apparaten konnte, im Vergleich zu den älteren, empirischen Methoden, Dampfersparnis von 5 t und darüber pro 1000 dz verarbeiteten Rohmaterials erzielt werden. Diese Ersparnisse sind dafür verantwortlich, daß die Einstandspreise und damit die Verkaufspreise konzentrierter Kalisalze in einer Periode steigender Arbeitslöhne und Materialkosten auf unverändertem Niveau gehalten werden konnten. Für eine ins einzelne gehende Beschreibung der Löseprobleme der Kaliindustrie wird auf die interessanten Ausführungen Dr. C. Hermanns in Muspratt, Chemie, hingewiesen <sup>14)</sup>.

Besondere Erwähnung verdienen die Fortschritte in der Gewinnung von schwefelsaurer Kalimagnesia und Kaliumsulfat. Die Fabrikation dieser Salze ist fast so alt, wie die des Chlorkaliums. Da aber die besonderen Vorzüge des schwefelsauren Kalis für gewisse Düngezwecke erst in neuester Zeit die verdiente Würdigung erfahren, so gewann die Sulfatfabrikation erst in den letzten Jahren die große Bedeutung, die ihr zukommt. Durch Verwendung hochkonzentrierter Bittersalzlösungen und festen, besonders hochprozentigen Chlorkaliums (oder von festem Bittersalz und konzentrierten Chlorkaliumlösungen) wird jetzt das Quantum der Umsetzungslauge stark vermindert.

Die gesamte Apparatur der modernen Kaliwerke hat im letzten Jahrzehnt grundlegende Umgestaltungen und Verbesserungen erfahren. Wohl am längsten unter den älteren Apparaten hatten sich in der Kaliindustrie die primitiven Einrichtungen zum Abkühlen und Auskristallisieren der fertigen Lösungen — die bekannten schmiedeeisernen Kristallisierkästen — erhalten. Einen grundsätzlichen Fortschritt gegenüber diesen Einrichtungen bedeutete die Einführung von Kühltürmen, in welchen eine vollständige Abkühlung der heißen Lösungen erfolgt. Die Lösung wird durch geeignete Düsen in den Kühltürmen in mittlerer Höhe von der Seite nach oben geschleudert. Der Betrieb dieser Kaminkühler ist so einfach und die Ersparnis an Handarbeit so groß, daß sie sich immer allgemeiner durchsetzen, insbesondere da ihre Leistungsfähigkeit eine ganz enorme ist.

Bei den Kaminkühlern geht aber, ebenso wie bei der Kastenkühlung, die ganze Wärme der Lösung ungenutzt verloren. In letzter Zeit ist nun ein Fortschritt durch die Einführung der Vakuumkühlung auf diesem Gebiete geschaffen worden. Die Abkühlung der Lösung erfolgt in geschlossenen Gefäßen unter vermindertem Luftdruck. Der dabei aus der Lösung entweichende Wasserdampf wird zum Vorwärmen von Löselauge benutzt. Meist kühlt man aber in den Vakuumapparaten nicht bis zur niedrigsten erreichbaren Temperatur ab, sondern nur etwa bis  $50^{\circ}$ . Die Nachkühlung erfolgt dann in Kaminkühlern oder in Kristallisierkästen. In letzteren gewöhnlich dann, wenn es sich darum handelt, ein grobkristallisiertes Salz zu gewinnen, das für manche Zwecke

<sup>14)</sup> C. Hermann, Die Kalisalze, Muspratt, Chemie, Ergänzungsband 2.



verlangt wird. Die zweistufige Kühlung hat aber vor allem den Vorteil, daß im Vakuum sich das unreinere, kochsalzreichere Chlorkalium abscheidet, während die Nachkühlung ein reines, hochprozentiges Produkt liefert.

Die Einrichtungen zum Trocknen des Chlorkaliums haben sich systematisch entwickelt, und ihre heutige Form zeigt einen hohen Grad von technischer Durchbildung. Vom Calcinirofen über Dampfdarre, Thelenapparat zum heutigen Trommeltrockner war ein weiter Weg, der sich am einfachsten in Leistungszahlen ausdrückt. Mit einer Dampfdarre trocknete man in 24 Stunden 25 dz, mit einem modernen Trommeltrockner in einer Stunde 350 dz. Daß die heutige Chlorkaliumfabrik, in der ja dauernd große Massen transportiert werden müssen, sich alle Fortschritte der auf diesem Gebiete gemachten Erfindungen zunutze gemacht hat, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden. Hängebahnen mit automatischen Auslösungen, Elektrohängebahnen, Schüttelrinnen, Mischeinrichtungen, Transportbänder und Schnecken übernehmen die Fortschaffung der Produkte an die gewünschten Stellen.

Besonders in den Lagerschuppen ist der mechanische Transport auf das höchste entwickelt. Große Kratzer schaben an den bei langem Lagern immer etwas fest werdenden Vorräten das zu versendende Gut ab, werfen es auf Transportbänder, die es an die Stellen bringen, wo es durch sinnreiche Einrichtungen entweder lose in die Eisenbahnwagen geschüttet wird oder bringen es zu den Einrichtungen für die Versackung. Eine Verladeschnecke neuester Konstruktion ist imstande, in 8–10 Minuten einen 15 t-Waggon zu beladen. Das Füllen der Säcke erfolgt im Anschluß an automatische Wagen, welche das gewünschte Quantum ganz genau abwiegen. Auch das bis vor kurzem noch von Hand ausgeführte Vernähen der Säcke wird heute durch Maschinen mit enormer Leistungsfähigkeit besorgt.

In der Vergangenheit beschränkte sich die fabrikatorische Tätigkeit der deutschen Kaliindustrie auf die Erzeugung von einfachen Kalisalzen, und unter den Nebenprodukten wurden nur Brom und Bromide, einige wenige Magnesiumsalze, Magnesia, Salzsäure und Glaubersalz gewonnen. Historische Entwicklung erklärte diese selbstauferlegte Beschränkung im Tätigkeitsfelde der Kaliindustrie, welche sie von anderen deutschen chemischen Großindustrien unterscheidet. Jahrzehnte hindurch war die Kalierzeugung in über 100 Betrieben zersplittert, und der Absatz der Kalidünger, der über 90 % der Gesamtförderung absorbierte, ließ es für die einzelnen Werke lohnender erscheinen, die vom Kalibergbau gelieferten Nebenprodukte der chemischen Industrie als Rohmaterial zu überlassen, als sie im eigenen Betrieb weiterzuarbeiten. Selbst die gelieferten Kalidüngesalze für den Export dienten zu einem großen Teil als Rohmaterial für fremde Betriebe, die sie zur Darstellung von kali-, phosphat- und stickstoffhaltigen Mischdüngern verwerteten. Erst mit der Rationalisierung der Kaliwerke und der weitgehenden Konzernbildung waren die Bedingungen für den Aufbau einer eigenen chemischen Großindustrie auf der Grundlage des Kalibergbaus geschaffen. Diese Industrie mußte naturgemäß ihre nächste Aufgabe in der Vervollkommenheit der fabrikatorischen Darstellung der Kalisalze erblicken.

Heute hat, wie erwähnt, dieser Zweig der Fabrikation eine technische Vollendung erreicht, welche grundlegende Verbesserungen in der nächsten Zeit unwahrscheinlich erscheinen läßt. Der Weg ist frei für eine Ausdehnung der Tätigkeit der Kaliindustrie nach

jenen Richtungen, die vernachlässigt werden mußten, als die gesamte Initiative der Industrie in der engen Domäne der Darstellung von Kalidüngern verbraucht worden war.

Es ist anzunehmen, daß heute, da die chemisch-physikalischen Probleme der Fabrikation der Kalisalze gelöst sind, da das Zusammenarbeiten in Konzernen und die Tätigkeit des Kalisyndikats Konzentration statt der früheren Zersplitterung gebracht hat, von der Kaliindustrie für die Zukunft ein Ausbau ins Gebiet der allgemeinen chemischen Fabrikation erwartet werden darf, für die sie früher nur als Lieferant von Rohmaterial in Betracht kam.

[A. 309.]

## Lignin- und Oxycellulosetheorie

von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

### Zweite Mitteilung.

(Eingeg. 12. Sept. 1926.)

In der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> war nachgewiesen, daß beim Vermodern des Holzes eine Anreicherung des Lignins im Sinne der Fischer-Schraderschen Lignintheorie nicht stattfindet, daß die Cellulose zwar allmählich schwindet, daß sie aber nicht, wie Fischer und Schrader annehmen, durch Bakterien völlig zu Gasen und wasserlöslichen Stoffen abgebaut wird, sondern zum erheblichen Teil in Oxycellulose übergeht. Letztere wandelt sich dann, ebenso wie das Lignin, in Huminsäuren und Kohle um.

Zur Klärung der vorliegenden Frage war früher Kiefernholz in frischem, morschem, halb und völlig vermodernem Zustande verwendet worden. Die Untersuchung wurde nunmehr auf Laubholz ausgedehnt. Zur Verfügung stand aus einem Eichenstamm gewonnenes Baummehl, also völlig vermodernes Material. Das (mit Benzol-Alkohol ausgezogene) Baummehl enthielt:

Cellulose (pentosanhaltig) . . . .	14 %
Lignin . . . . .	7 %
Huminsäuren . . . . .	35 %
Nichtflüchtige wasserlösliche Säuren	17,7 %
Flüchtige Säuren (Essigsäure) . .	2,7 %
Asche . . . . .	11,0 %
Wasser . . . . .	7,3 %

Die Ergebnisse bestätigen die aus der Untersuchung der Kiefernholzer abgeleiteten Schlußfolgerungen.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt des Baummehls an nichtflüchtigen wasserlöslichen Säuren. Diese Säuren geben deutlich die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion auf Glucuronsäure, sie erwiesen sich aber bei näherer Prüfung als nicht einheitlich. Ein Teil der Säuren wird aus dem alkalischen Baummehlauszug nach Ansäuern und Abfiltrieren der ausfallenden Huminsäuren unmittelbar durch Bleizucker niedergeschlagen, der Rest wird erst durch den basischen Bleiessig gefällt. Aus den Bleiverbindungen wurden durch Schwefelwasserstoff die freien Säuren abgeschieden. Der Bleiessigniederschlag lieferte Glucuronsäure, deren basisches Bleisalz bekanntlich in Wasser schwer löslich ist. Die mit Bleizucker gefällte Säure war braun, von lackartiger Beschaffenheit, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich. Während sich die wässrige Lösung der Glucuronsäure bei Zimmerwärme ohne Zersetzung eindunsten ließ, lieferte die braune Säure bei gleicher Behandlung bereits Huminsäureabscheidung. Die Naphthoresorcinreaktion wurde sowohl durch die

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 39, 898 [1926].