

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 297—328

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 17

24. März 1928, Nr. 12

DEUTSCHER SALPETER

DR. CARL MÜLLER, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Die deutsche Landwirtschaft hatte auf einem Gebiet, das heute von 60 Millionen Menschen bewohnt wird, vor 100 Jahren nur etwa 30 Millionen zu versorgen. Durch allmähliche Verbesserung der landwirtschaftlichen Wirtschaftsmethoden, besonders aber durch den zunehmenden Verbrauch der für die Ernährung der Nutzpflanzen notwendigen Hauptnährstoffe Stickstoff, Phosphorsäure und Kali in Form von geeigneten Düngesalzen konnte der Durchschnittsertrag der deutschen Böden etwa verdoppelt werden, so daß die Produktion landwirtschaftlicher Erzeugnisse ungefähr Schritt hielt mit der Zunahme der Bevölkerung.

Die bedeutende Steigerung der Durchschnittserträge ergibt sich aus folgenden Zahlen:

	Deutschlands durchschnittlicher Ernteertrag in dz pro ha			
	1810	1874/83	1899/03	1913
Weizen	10,3	12,6	18,7	23,5
Roggen	8,6	9,3	15	19,2
Kartoffeln	—	80	—	158,6

Während Kali und bis zu einem gewissen Grad auch geeignete Phosphorverbindungen in heimischen Rohstoffen zur Verfügung standen, war Deutschland bis zum Weltkrieg in bezug auf seine Versorgung mit Nitratstickstoff fast ausschließlich auf den chilenischen Salpeter angewiesen, dessen Import von 55 000 Tonnen im Jahre 1880 auf etwa 750 000 Tonnen im Jahre 1913 stieg.

Es war daher nach Ausbruch des Krieges von außerordentlicher Tragweite, daß die Grundlage für eine Gewinnung der Niträte auf deutschem Boden bereits gegeben war. Seit 1913 war das Oppauer Werk der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Betrieb, das Luftstickstoff und Wasserstoff aus Wassergas nach dem Verfahren Haber-Bosch zu Ammoniak vereinigt; auch die Oxydation des Ammoniaks zu Stickoxyden war bereits technisch durchgebildet¹⁾. So war es möglich, neben dem von Oppau gelieferten synthetischen Ammoniak auch das Ammoniak der Kokereien und Kalkstickstoff auf Niträte zu verarbeiten. Die hierfür verfügbaren Mengen waren indessen durchaus unzureichend. Unter Einsatz aller Mittel wurde deshalb 1916/17 innerhalb weniger als Jahresfrist auf den mitteldeutschen Braunkohlenfeldern das Leunawerk errichtet, ein Werk, dessen Ausmaße von vornherein so berechnet waren, daß es nicht nur den Bedarf der Industrie vollauf decken, sondern darüber hinaus auch die deutsche Landwirtschaft wieder in steigendem Umfange mit Stickstoffdünger versorgen konnte. Der Krieg hat somit die Entwicklung, Deutschland von der Einfuhr von Stickstoffprodukten unabhängig zu

¹⁾ Auf Zeche „Lothringen“ in Gerthe bei Bochum bestand seit 1906 eine Anlage, in der Kokerei-Ammoniak nach einem von Ostwald entwickelten Verfahren mit Platin als Katalysator oxydiert wurde. — In der B. A. S. F. lag 1914 ein im Laboratorium fertig ausgearbeitetes Verfahren vor, das die Oxydation des Ammoniaks mit Hilfe von durch Wismut aktiviertem Eisenoxyd bewerkstelligt.

machen, beschleunigt. Es ist dies jetzt für die deutsche Wirtschaft von allergrößter Bedeutung, denn sie muß strebt sein, den Import von solchen Rohstoffen zu verringern, die nicht, durch deutsche Arbeit veredelt, wieder über die Grenze hinausgehen.

Für die Weltwirtschaft hatte das rasche Aufblühen der deutschen Stickstoffindustrie die endgültige Durchbrechung des bereits durch den Norgesalpeter erschütterten chilenischen Salpetermonopols im Gefolge und damit eine nicht unwesentliche Senkung der Preise am Düngemittelmarkt.

Die Einfuhr von Chilesalpeter hat in den Jahren nach dem Krieg keine Bedeutung mehr gewinnen können. Der gesamte, ständig steigende Inlandsbedarf an Stickstoff kann aus der einheimischen Erzeugung gedeckt werden; darüber hinaus ist der Stickstoff für Deutschland auch einer der wichtigsten Exportartikel geworden, und die 150 Millionen Goldmark, die im Jahre 1913 unsere Handelsbilanz für die Einfuhr von Chilesalpeter belasteten, erscheinen 1927 in etwa der gleichen Höhe als Aktivposten.

Von den verschiedenen Salpeterarten, die von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik resp. der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in den letzten Jahren hergestellt, in ausgedehnten Feldversuchen erprobt und auf den Markt gebracht worden sind, seien nur die wichtigsten genannt.

Die Stickoxyde, gewonnen durch Verbrennung von Ammoniak über Eisenoxyd, werden in verdünnter Sodalösung absorbiert und liefern den Natronsalpeter, der sich vom Chilesalpeter nur durch seine größere Reinheit unterscheidet. Daß dem im Chilesalpeter in geringen Mengen enthaltenen Jod irgendeine Bedeutung zukommt, erscheint nach den vorliegenden Untersuchungen nicht zutreffend.

Seit etwa drei Jahren wird ein großer Teil der in Oppau und Leuna erzeugten Salpetersäure mit Kalk zu Kalksalpeter neutralisiert, nachdem es durch Verbesserungen der Fabrikationsmethode, insbesondere durch Zusatz geringer Mengen von Ammonnitrat, gelungen war, das Salz in eine gut streufähige, körnige Form zu bringen. Der Kalksalpeter weist nunmehr gegenüber dem Natronsalpeter eine Anzahl bemerkenswerter Vorteile auf. Während das im Natronsalz enthaltene Natron für die meisten Pflanzen einen unverwertbaren Ballaststoff darstellt, ist der Kalk des Kalksalpeters selbst ein Pflanzennährstoff und außerdem als Bodenverbesserungsmittel für die Landwirtschaft von großer Bedeutung. Im Gegensatz zum Natronsalpeter verkrustet der Kalksalpeter den Boden nicht. Sein Kalkgehalt wirkt vielmehr auflockernd.

Der Vorteil der Nitraterzeugung aus Luftstickstoff für die Landwirtschaft ist nicht zum wenigsten in dem Umstand begründet, daß es gelungen ist, auf diesem Wege Düngemittel herzustellen, die neben Salpeter noch andere N-Formen sowie andere für die Ernährung der Pflanze wesentliche Bestandteile enthalten und die in der Gewichtseinheit einen erheblich höheren Gesamt-nährstoffgehalt aufweisen als die ausschließlich Salpeterdünger.

Im Kali ammon salpeter hat man das besonders hochwertige Ammonnitrat, das in reiner Form wegen seiner ungenügenden Lagerbeständigkeit als Düngemittel nicht geeignet ist, durch Umsetzen mit Kalisalzen als Düngemittel brauchbar gemacht. Der Kali ammon salpeter enthält neben Kali Stickstoff, zur Hälfte in der rasch wirkenden Nitratform, zur Hälfte in der nachhaltig wirkenden Ammoniakform. Ein Düngesalz, das den Stickstoff ebenfalls in Nitrat- und Ammoniakform jedoch ohne Kali enthält, ist der Leunassalpeter, im wesentlichen ein Doppelsalz aus Ammonsulfat und Ammonnitrat.

Schließlich sind hier noch die verschiedenen Nitrophoska-Volldünger zu nennen. Es sind dies Düngemittel, die durch teilweise Umsetzung wechselnder Mengen von Ammonnitrat mit Kalisalz und Ammonphosphat erhalten werden. Sie enthalten die drei Hauptnährstoffe jeweils in einem Verhältnis, das die volle Auswirkung des Stickstoffs sicherstellt. Während die Nitrate in erster Linie als Kopfdünger in Frage kommen, eignen sich die verschiedenen Nitrophoskasorten sämtlich in gleicher Weise für Grund- wie Kopfdüngung.

Die Entwicklung der deutschen Stickstoffindustrie hat dazu geführt, daß der Stickstoff heute billiger zur Verfügung gestellt werden kann als früher. So kostet zurzeit bei waggonweiser Lieferung 1 kg Stickstoff im Chilesalpeter frachtfrei deutscher Verbraucher durchschnittlich etwa 1,35 M., im deutschen Natronsalpeter aber nur 1,23 M. Der Stickstoff im Natronsalpeter ist also um 9% billiger als im Chilesalpeter. Der deutsche Kalksalpeter, der nach den Erfahrungen führender Wissenschaftler und Praktiker dem Chilesalpeter und dem deutschen Natronsalpeter in der Stickstoffwirkung vollkommen gleichzusetzen ist, kostet pro Kilogramm Stickstoff zurzeit 1,13 M., ist also sogar um 16% billiger als der Stickstoff im Chilesalpeter. Der Stickstoff im schwefelsauren Ammoniak, der vor dem Kriege 1,32 M. kostete, hat jetzt einen Preis von 0,95 M., ist demnach gegenwärtig um 28% billiger als vor dem Kriege. Abgesehen von diesen Preisermäßigungen hat die Errichtung der deutschen synthetischen Stickstoffindustrie auch dazu geführt, daß der Landwirtschaft der Stickstoff heute in einer Mannigfaltigkeit von Formen und Bindungen zur Verfügung gestellt wird, die viel weitergehende Rücksichtnahme auf Pflanzen, Boden und Klima bei der Wahl des Düngers gestattet als ehemals. [A. 38.]

Die Rolle des Kaliums beim Aufbau der Kohlehydrate.

Von Dr. A. JACOB, Berlin-Nikolassse.
Wissenschaftliche Abteilung des Deutschen Kalisyndikats.
(Eingeg. 10. März 1928.)

Die Theorie, daß das Element Kalium bei der Bildung der Kohlehydrate in der lebenden Pflanze mitwirkt, wurde schon von Liebig aufgestellt, der annahm, das Kali sei mit den Kohlehydraten „vergesellschaftet“. Hellriegel, Wilfarth und Wimmer konnten diese Ansicht experimentell bestätigen. Sie fanden bei Gefäßversuchen zu Zuckerrüben, daß sich nur eine kleine und sehr zuckerarme Rübe bildet, wenn die Rübe an starkem Kalimangel leidet. Sie stellten weiter fest, daß die gebildete Menge Zucker in einem bestimmten Zusammenhang mit dem aufgenommenen Kalium steht, und zwar entsprach 1 g Kaliumoxyd ungefähr einer Zuckerbildung von 25 g¹.

Eine ähnliche maßgebende Wirkung der Kalidüngung auf die Produktion von Kohlehydraten wurde bei den klassischen Versuchen der englischen Versuchstation Rothamsted beobachtet, Runkelrüben ergaben daselbst im Durchschnitt mehrerer Jahre die folgenden Erträge:

	ohne Kali	mit Kali
Blätter	7,3	8,5
Wurzeln	14,7	40,1

Die Wirkung der Kalidüngung äußerte sich also darin, daß sie eine außerordentliche Vermehrung der Wirksamkeit des Blattes als eines Organes für die Bildung von Kohlehydraten durch Assimilation bedingt²).

In der landwirtschaftlichen Praxis bestätigt sich diese Ansicht von der nützlichen Wirkung der Kalidüngung auf die Bildung von Kohlehydraten dadurch, daß man stets eine besonders günstige Wirkung des Kalis bei allen den Pflanzen beobachtet, bei denen es auf die Bildung von Kohlehydraten ankommt, also z. B. Kartoffeln, Rüben, Obst, Baumwolle usw. Die Mitwirkung des Elementes Kalium bei der Bildung der Kohlehydrate kann nach all diesen Versuchen als empirisch

¹⁾ Hellriegel, Wilfarth u. Wimmer, Arbeiten der D. L. G., Heft 34.

²⁾ Russell, Soil Conditions and Plant Growth, London 1921, S. 70.

nachgewiesen betrachtet werden. Da nun aber Kalium kein Bestandteil der Kohlehydrate ist, hat man sich noch keine rechte Vorstellung davon bilden können, in welcher Weise das Kalium zu dem Prozeß der Assimilation, bei dem es nachgewiesenermaßen diese große Bedeutung hat, herangezogen wird. Für die Zwecke der praktischen Düngerlehre würde es aber sicher sehr wertvoll sein, näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen, da dies die Voraussetzung für eine möglichst günstige Beeinflussung derselben ist. Im folgenden soll daher ein Versuch gemacht werden, in den Mechanismus der Mitwirkung des Kaliums bei der Assimilation auf Grund der neuesten Vorstellungen über den Bau der Atome Einblick zu gewinnen.

Die Summe der Grundreaktionen, welche aus Kohlendioxyd und Wasser Kohlehydrate aufbauen, läßt sich ausdrücken durch die Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 112300 \text{ cal} = \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$. Diese Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß zu ihrer Durchführung eine sehr hohe Energiezufuhr benötigt wird. Diese Energie, welche die Pflanze befähigt, bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff aus dem Kohlendioxyd abzuspalten, entstammt dem Lichte, wie daraus hervorgeht, daß die Assimilation nur im Lichte vor sich geht. Die Lösung des Problems, Lichtenergie in diesem Ausmaße in chemische Energie überzuführen, ist der Chemie bisher noch nicht gelungen, und eine Erklärung der Art und Weise der Energiezuführung bei der Assimilation ist daher äußerst schwierig. Es sind im Laufe der Jahre mannigfache Theorien über diesen Assimilationsprozeß aufgestellt worden; wir wollen uns hier darauf beschränken, die neuesten Theorien wiederzugeben, welche sich auf die von Willstätter erforschte Konstitution des Chlorophylls begründen³). Willstätter und Stoll hatten erkannt, daß das Chlorophyll eine Magnesiumverbindung ist, und es lag daher nahe, dem Chlorophyll

³⁾ Willstätter, Untersuchungen über das Chlorophyll, Berlin 1913. — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918.