





100 Jahre industrielle Ammoniak-Synthese

# Vom "Weizenproblem" zur "Neuen Stickstofffrage"

Das 20. Jahrhundert ist ein zentraler Wendepunkt in der Geschichte des Stickstoffs, weil es den bislang größten Eingriff des Menschen in einen natürlichen Stoffkreislauf mit sich gebracht hat. Ein Rätsel und ein Versprechen haben die Stickstoffgeschichte im 20. Jahrhundert maßgeblich bestimmt: Das "Wheat-Problem", die Weizenfrage, die der englische Chemiker Thomas Crookes 1896 mit ungeheurer Nachwirkung formulierte und das "Salpeterversprechen" der BASF im Jahre 1914 gegenüber der Heeresleitung des Reiches. Die Zukunft aber wird von der "Neuen Stickstofffrage" bestimmt werden. Doch der Reihe nach.

### Die Weizenfrage

Reaktiver Stickstoff ist der Motor allen biologischen Wachstums. Es ist für alle Proteine, damit auch für alle Enzyme, für die DNA, das Hämoglobin und das Chlorophyll unentbehrlich. Obwohl eine Handvoll Nährstoffe für die Pflanzenernährung notwendig sind, ist es sehr oft das Stickstofflimit, das die pflanzliche Produktion kontrolliert. Auf 100 Kohlenstoffatome, die Lebewesen in ihren Zellen aufnehmen, kommen zwischen 2 und 20 Stickstoffatome [2]. Lange vor dem Aufstieg der Mikrobiologie nutzte man schon Leguminosen zur Bodenverbesserung, insbesondere den Klee [1]. Die stickstoffbindenden Bakterien, mit denen die Pflanzen kooperieren, erhöhten die Fruchtbarkeit der Böden. Die Ernten konnten so deutlich gesteigert werden. Doch nicht genug, um mit der ebenfalls wachsenden Bevölkerung Europas schrittzuhalten. Dies wurde in einer berühmten Rede des britischen Chemikers Sir William Crookes (1832-1919) drastisch ausgemalt. Crookes befasste sich seit 1892 mit der Stickstoff-

# **EXKURSIONSTIPP**

Die Ausstellung "Grüner Klee und Dynamit – Der Stickstoff und das Leben" wurde vom Wissenschaftszentrum Umwelt der Universität Augsburg in Kooperation mit dem Carl-Bosch-Museum Heidelberg entwickelt (Förderung: Klaus-Tschira-Stiftung und High-Tech-Offensive Bayern). Sie erzählt die Geschichte des Stickstoffs mit vielen einzigartigen Exponaten und erläutert unterhaltend die biologische Bedeutung des Stickstoffs, seine ökologische Problematik, seine politische Relevanz. Mittelalterliche Ateliers des Alchemisten und des Salpeterers werden reizvoll kontrastiert durch moderne Hochtechnologie. Viele Hands-on-Exponate machen den Stoff und seine Geschichte begreifbar.

Die Ausstellung wird bis 11. März 2014 im Carl Bosch Museum, Heidelberg gezeigt und wird anschließend auf Wanderschaft gehen.

Webseite: www.stickstoffausstellung.de

oxidation und rechnete 1896 als Präsident der British Association for the Advancement of Science vor, dass die chilenischen Stickstoffreserven sich bald erschöpfen würden und damit die wachsende Weltbevölkerung vor ein Problem ungeheuren Ausmaßes gestellt sei. "England and all civilized Nations stand in deadly peril of not having enough to eat," warnte er und präsentierte sogleich die Lösung: "It is the chemist who must come to the rescue of

the threatened communities." (zitiert nach [14], S. 156).

Die theoretische Lösung des Problems kann der Chemiker auf einem Blatt Papier formulieren ([14], S. 159), durch die Gleichung  $N_2 + 3H_2 = 2 \text{ NH}_3$ . Bei hohem Druck und niedriger Temperatur liegt das Gleichgewicht auf Seiten des Ammoniaks. Doch ist der Stickstoff reaktionsträge. Aktiviert man ihn durch höhere Temperatur, zerfällt das Produkt wieder.

Die technische Lösung gelang dem deutschen Chemiker Fritz Haber im Labormaßstab, zunächst mit Osmium als Katalysator im März 1909 ([14], S. 178). Am 2. Juli wurde der Erfolg demonstriert. Von der BASF, bei der Haber in Sachen Ammoniaksynthese unter Vertrag stand, wurde das Verfahren dann durch ein Team um Carl Bosch und Alwin Mittasch weiterentwickelt, wobei ein preiswerterer Katalysator gefunden und etliche Probleme der Hochskalierung durch eine Fülle von genialen Innovationen gelöst wurden. Nach einigen Vorstufen nahm die erste Ammoniakanlage am 9. September 1913 in Oppau (Ludwigshafen) ihre Produktion auf. Die Anlage synthetisierte mehr als 10 Tonnen Ammoniak pro Tag [17].

Der amerikanische Umwelthistoriker Hugh Gorman behauptete kürzlich: "It is safe to say that other engineers and scientists would have stepped up to the challenge if Haber and Bosch had not." [6]. Woher Gorham diese Zuversicht nimmt, ist unklar. Denn die Haber-Bosch-Synthese, für die insgesamt 2 Nobelpreise (an Haber 1918, an Bosch 1931) vergeben wurden, an der aber indirekt noch weitere Nobelpreisträger (Nernst und Ostwald) mitgearbeitet haben, war die erste Hochdrucksynthese und der erste mit einem komplexen Katalysator [4] arbeitende industrielle Prozess; sie war damit hochgradig innovativ und extrem aufwendig [9, 17]. Dass die für die Entwicklung dieser Synthese nötige Kombination von ganz unterschiedlichen Kompetenzen, Kapital, Wagemut und Glück so rasch nochmals zusammengekommen wäre, ist keineswegs sicher.

Durch die industrielle Stickstoffsynthese war reaktiver Stickstoff im Überfluss herstellbar. Nach dem Ende des Weltkrieges verbreitete sich diese Art Industrie über den ganzen Globus [13]. Denn mit dem Kunstdünger aus den Haber-Bosch-Anlagen kann man die Ernten verdoppeln. Auch wenn das Haber-Bosch-Verfahren nicht der einzige Grund für die Bevölkerungszunahme von 1,8 Milliarden Menschen vor 100 Jahren zu heute 7 Milliarden Menschen ist, so bildet sie doch einen notwendigen Teil der Gesamtursache. Man hat errechnet, dass ohne den Haber-Bosch-Prozess, wenn sonst alles gleich bliebe, die Welternte auf die Hälfte zurückfallen würde. Damit könnten nur noch 60 Prozent der Weltbevölkerung ernährt werden [13].

## Das Salpeterversprechen

Ein Jahr nach dem Anlaufen der ersten industriellen Ammoniakanlage in Oppau bei Ludwigshafen begann im August 1914 der Erste Weltkrieg. Zwischen beiden Ereignissen gibt es keinen Zusammenhang. Der Erste Weltkrieg wäre auch ohne die Erfindung von Haber und Bosch begonnen worden, und umgekehrt diente diese Erfindung ursprünglich rein friedlichen Zwecken. Und doch wurde das Haber-Bosch-Verfahren für den Verlauf und für die Dauer des Ersten Weltkrieges entscheidend und auch für alle folgenden Kriege. Denn mit diesem Verfahren konnte man nicht nur Düngemittel, sondern mit einer Erweiterung auch Sprengstoff und Treibladung produzieren.

Reaktiver Stickstoff in oxidierter Gestalt, also als Salpeter oder Nitrogruppe in einem organischen Molekül (Schießbaumwolle oder TNT usw.), ist die Grundsubstanz fast aller konventioneller Sprengstoffe und Treibladungen seit Erfindung des Schwarzpulvers. Salpeter war seit Entdeckung des Schwarzpulvers eine wahrhaft strategische Substanz! Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts musste aller Salpeter mühsam aus Erde hergestellt werden, durch Salpeterer, die im Auftrag des jeweiligen Landesherren von Dorf zu Dorf zogen, Salpeter von den Wänden kratzten oder Stallerde aushoben. In Indien, woher England seinen Salpeter bezog, wurde dieser von den Nuniah, den Angehörigen einer bestimmten Kaste, aus nitrathaltiger Erde gewaschen [8]. Salpeter war damals das, was wir heute einen nachwachsenden Rohstoff nennen; denn man verwendete nur die Substanz, welche durch die Tätigkeit der Bakterien und Mikroorganismen im Boden nachgebildet wurde [12]. Man entdeckte auch fossile Vorkommen, deren bedeutendstes der Chilesalpeter ist. Doch stets blieb die Menge eng begrenzt. Und mit Beginn des 1. Weltkrieges hatte das Deutsche Reich auf den Chilesalpeter keinen Zugriff mehr, denn die von den Kriegsgegnern eingerichtete Blockade brachte den Salpeterhandel zum Erliegen. Was also tun? Sollte man, wie es in vergleichbarer Lage die französischen Revolutionäre getan hatten, die ganze Bevölkerung zu Salpeterern weiterbilden [10]?

Damit komme ich auf das berühmte Salpeterversprechen und die enorme Bedeutung des Haber-Bosch-Verfahrens für den Verlauf des Ersten Weltkrieges. Als nämlich die deutsche Offensive schon im September



Exponate zum Anfassen machen den Reiz der Stickstoffausstellung aus (s. Kasten auf gegenüberliegender Seite).

1914 an der Marne zum Stillstand kam, wurde der deutschen Heeresleitung klar, dass die ursprüngliche Operationsplanung gescheitert war. Der Bewegungskrieg wurde zum Stellungskrieg. Die geplante Kriegsdauer war als viel zu kurz angesetzt worden und der Munitionsbedarf überstieg alle Erwartungen um ein Vielfaches. Die inländisch vorhandenen Chilesalpeterbestände neigten im Herbst 1915 ihrem Ende zu [18]. Auch die aus der Schweiz und anderen neutralen Staaten eingeschleusten Nitrate deckten nur einen verschwindend geringen Teil des Bedarfs des Heeres. In dieser Situation fuhr Carl Bosch Ende September 1914 in Begleitung einiger Direktoren nach Berlin, um im Kriegsministerium vorzusprechen. Er sagte zu, binnen sechs Monaten 5000 Monatstonnen Natronsalpeter für militärische Zwecke produzieren zu können [7].

Ohne die Zusage der BASF vom Dezember 1914, in deren Folge Haber-Bosch- und Salpetersäure-Anlagen förmlich aus dem Boden gestampft wurden, hätte die deutsche Heeresleitung vermutlich schon im Herbst 1915 aufgeben müssen, weil kein Schießpulver mehr da war [18]. Heute denkt man unwillkürlich: Das wäre besser gewesen!

Jedenfalls ist es wahrscheinlich, dass ohne die Haber-Bosch-Technik der Erste Weltkrieg schon 1915 oder 1916 zuende gewe-



Stickstoff – das Element ist Gegenstand einer aktuellen Ausstellung (s. Infokasten zu Beginn des Aufsatzes).

sen wäre. In der Folge wäre die Weltgeschichte des 20. Jahrhunderts zweifellos anders verlaufen.

## Die neue Stickstofffrage

Es ist nun nachvollziehbar, weshalb die Haber-Bosch-Synthese, mit der seit 100 Jahren industriell Ammoniak aus Luft und Erdgas hergestellt wird, immer wieder als wichtigste Erfindung des 20. Jahrhunderts bezeichnet wird [13].

Diese Erfindung hat von Karlsruhe über Ludwigshafen aus die Welt verändert. Im Jahr 2011 wurden 136 Millionen Tonnen reaktiver Stickstoff in Form von Ammoniak synthetisiert [3], das ist ungefähr ebenso viel wie die durch biologische Prozesse an Land gebundene Stickstoffmenge ([13], S. 178; die Zahlen wurden vielfach nachberechnet und im wesentlichen bestätigt). Durch einen technischen Bypass hat das Haber-Bosch-Verfahren eine fundamentale Grenze aufgehoben und einen Stoffkreislauf, der sich in hunderten Jahrmillionen eingespielt hat, massiv verändert. Haber und Bosch lösten das "Weizenproblem" und konnten zugleich das "Salpeterversprechen" halten.

Stolz schrieb vor 50 Jahren, zum damals 50. Jubiläum der Ammoniak-Synthese der spätere BASF-Vorstandsvorsitzende Bernhard Timm, dass dank Haber-Bosch

"1962 in der Welt ein Mehraufkommen von 224 Mill. t. Getreide erzeugt wurde, das ohne die Stickstoff-Industrie einfach zur Ernährung der Menschheit nicht zur Verfügung gestanden hätte." [17]. Heute ist dieser Beitrag noch weitaus größer, weil sich die Stickstoffproduktion gegenüber 1962 fast verzehnfacht hat.

Nüchtern ist festzustellen, dass sich uns heute ein neues Problem stellt, die "umgekehrte Stickstofffrage". Wie bekommen wir den überall diffundierenden reaktiven Stickstoff wieder aus der Natur? Reaktiver Stickstoff in der Luft, in den Flüssen, im Brunnen, im Meer: wo früher zuwenig war, ist heute zuviel.

Denn nur vier bis vierzehn Prozent des für Kunstdünger hergestellten reaktiven Stickstoffs werden tatsächlich zu Nahrung veredelt und dienen dazu, uns satt zu machen [5]. Der größte Teil verdunstet und versickert auf dem langen Weg von der Anlage über den Acker, über den Viehstall bis zu unserem Müsli. Er verteilt sich im Wasser, in der Luft, in der Erde und agiert dort auf eigene Faust. Die Wirkungen sind nicht überall erfreulich. Im Golf von Mexiko breitet sich jedes Jahr im Frühjahr eine tote Zone im Meer aus, groß wie Hessen. Ein völlig lebloses Meer, ohne Krabben, ohne Garnelen, ohne Fische. Ein Effekt der Stickstofffrachten des Mississippi, der durch die großen Korn- und Mais-Gürtel fließt und dabei die stickstoffreichen Abwässer der Äcker einsammelt [6].

Neben den enormen Steigerungen, welche die Erfindung ermöglichte, gibt es anderswo Totalverluste an biologischer Produktion. Die Schäden, welche der Fischerei und dem Tourismus der am Golf angrenzenden Staaten entstehen, gehen in die Milliarden. Für die EU kam eine kürzlich publizierte Berechnung auf Kosten zwischen 70 und 320 Milliarden Euro, die durch Stickstoff-Verschmutzung jedes Jahr entstehen. Das ist ein Mehrfaches des Wertes, den der Stickstoffdüngergebrauch der Landwirtschaft einbringt [16].

William Crookes malte die Horrorvision an die Wand, dass England und Europa hungern könnten. Das Weizenproblem wurde gelöst. Die Problemlösung aber brachte Folgeprobleme. Auch wenn wir Fragen der Rüstungsexporte und die Probleme rund um die wachsende Weltbevölkerung ausklammern, bleibt noch ungeheuer viel zu

tun. Welches Genie erfindet den "umgekehrten Haber-Bosch"? Dieser umgekehrte Haber-Bosch, der den reaktiven Stickstoff dort verschwinden lässt, wo er nicht hingehört, wird keine riesige Industrieanlage sein, sondern ein Bündel von Maßnahmen, die sinnvoll ineinandergreifen.

In den USA ist man uns voraus, vielleicht weil dort die unerwünschten Nebenwirkungen der künstlichen Düngung im Golf von Mexiko jährlich geballt sichtbar sind. Dort gibt es eine nationale Nutrient Task Force, die jedes Jahr einen "Action Plan" verabschiedet. Eine der erfolgreichen Maßnahmen ist die Wiedervernässung von Feuchtgebieten. Denn in Feuchtgebieten wird durch Mikroorganismen der reaktive Stickstoff wieder in Luftstickstoff rückverwandelt und so aus dem System entfernt. Eine andere Maßnahme ist die Einführung von Best-Practice-Maßnahmen in der Landwirtschaft, um weniger sorglos mit Gülle und Kunstdünger umzugehen [6]. In der EU wurde 2011 ebenfalls ein Stickstoff-Assessment durchgeführt. Die DBU hat ein Stickstoffprogramm aufgelegt. Einen Beitrag leistet auch die ökologische Landwirtschaft, die ganz ohne Kunstdünger auskommt. Ein Anfang ist gemacht. Aber für die Lösung der neuen Stickstofffrage wird ein noch größeres Maß an Geld, Geduld, Erfindungsgeist und politischem Druck nötig sein wie vor einhundert Jahren für die Lösung des Weizenproblems.

# Literatur

- R. C. Allen, The Nitrogen Hypotheses and the English Agricultural Revolution, A Biological Analysi, Journal of Economic History, 68, 20089, 182
- [2] D. E. Canfield, A. Glazer, P. Falkowski, The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle, Science 2010, 330, 192.
- [3] Commodity Research Bureau, The CRB Commodity Yearbook 2012, Chicago Illinois 2012.
- [4] G. Ertl, "Brot aus Luft" Zum Mechanismus des Haber-Bosch-Verfahrens, Akademie Journal 2003, 1, 14.
- [5] J. N. Galloway, B. Ellis, Reactive Nitrogen and The World, 200 Years of Change, *Ambio* **2002**, *31*, 64.
- 6] H. S. Gorman, The Story of N. A Social History of the Nitrogen Cycle and the Challenge of Sustainability, Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey and London 2013.
- J. A. Johnson, Die Macht der Synthese (1900– 1925), Werner Abelshauser (Hrsg.), Die BASF. Eine Unternehmensgeschichte, München, C. H. Beck 2002.
- [8] J. W. Leather, J. N. Mukerji, *The Indian Saltpeter Industry*, Calcutta **1911**.

- [9] A. Nagel, Stickstoff. Die technische Chemie stellt die Ernährung sicher, BASF, Schriftenreiche des Firmenarchivs der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, 1969.
- [10] R. P. Multhauf, The French Crash Program for Saltpeter Production, 1776-1794, *Technology and Culture*, 12, 163.
- [11] A. E. Needham, The Uniqueness of Biological Materials, Pergamom Press Oxford etc. **1965**.
- [12] E- Pászthory, Salpetergewinnung und Salpeterwirtschaft vom Mittelalter bis in die Neuzeit, Chem. Unserer Zeit 1995, 29, 8.
- [13] V. Smil, Enriching the Earth, Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production, MIT Press Cambridge, Massachusetts, London, England MIT 2001.
- [14] M. Szöllösi-Janze, *Fritz Haber 1868 1934*, Eine Biographie, C. H.Beck, München **1998**.
- [15] R. W. Sterner, J. Elser, Ecological Stoichiometry, The Biology of elements from Molecules to the Biosphere, Princeton, New Jersey, Princeton University Press 2002.
- [16] M. Sutton, O. Oenema, J. W. Erisman, A. Leip, H. van Grinsven, W. Winiwarter, 2001, Too much of a good thing, *Nature* 2011, 472, 159.
- [17] B. Timm, 50 Jahre Ammoniak-Synthese, *Chemie-Ingenieur-Technik* **1963**, *35*, 817.
- [18] S. Fehr, Die "Stickstofffrage" in der deutschen Kriegswirtschaft des Ersten Weltkriegs und die Rolle der neutralen Schweiz, Berner Forschungen zur Neuesten Allgemeinen und Schweizer Geschichte, Bd. 8, Verlag Traugott Bautz, Nordhausen 2009.

Jens Soentgen soentgen@wzu.uni-augsburg.de