Thaer-Bibliothek

Band 5.

à Bd. 2½ Mrk.

Käufliche Düngestoffe

und ihre

Anwendung

VON

A. RÜMPLER

Vierte Auflage

VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY IN BERLIN.

Die käuflichen Düngestoffe,

ihre Zusammensetzung, Gewinnung und Anwendung.

Von

Dr. A. Rümpler.

Vierte, neubearbeitete Auflage.

Mit 32 Textabbildungen.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung Paul Parey.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., Hedemannstraße 10.
1897.

Vorwort zur vierten Auflage.

Auch bei dieser Auflage ist des Verfassers eifrigstes Bestreben gewesen, das Buch auf Grund der neusten Forschungen zu verbessern und zu ergänzen; große Abschnitte desselben hat er vollständig umgearbeitet, weil sich im Laufe der Jahre viele Thatsachen und Anschauungen so gründlich geändert haben, daß das Alte nicht mehr zu brauchen war.

Frühjahr 1897.

Der Verfasser.

Inhalt.

Einleitung.

Die Landwirtschaft ist von Alters her ein Gewerbe gewesen, welches aus unorganischen Rohstoffen organische Wesen — Pflanzen, und in höherer Potenz Tiere — herstellte, um mit denselben die Bedürfnisse der Menschen zu befriedigen. Bis in die ersten Dezennien unseres Jahrhunderts jedoch erhob sie sich nicht über das Niveau des Handwerksmäßigen. Die Manipulationen des Pflügens, Säens, Düngens wurden, als nützlich, von Geschlecht zu Geschlecht vererbt, doch den innern Zusammenhang derselben mit dem Ernteertrage kannte man kaum. Es gab wohl schon tüchtige Männer, die über die wissenschaftliche Grundlage des Ackerbaues nachdachten, doch die Theorien derselben blieben ohne Nutzen, weil sie weniger auf exakten Beobachtungen, als auf Spekulation beruhten. Auf der anderen Seite aber findet man schon Ende vorigen Jahrhunderts Beobachtungen und auf diese gegründete Lehrsätze, die erst weit später Beachtung und Anerkennung fanden, die Liebigs Theorie des Landbaues teilweise vorwegnahmen. Erst diesem ist es gelungen, und zwar zu einer Zeit, als die Not der Landwirte hochgestiegen war, gestützt auf vereinzelte Vorgänger und auf eigene Forschungen den Ackerbau in ein wissenschaftliches System zu bringen und dieses System fort und fort gegen den Schlendrian zu verteidigen, bis es allgemeine Anerkennung fand. Er ergründete die Gesetze der Pflanzenernährung und erhob so die Landwirtschaft mit einem Schlage von dem Standpunkte des Handwerkes zu einer Fabrikindustrie, zu einem Gewerbe, welches mit Bewußtsein die Kräfte der Natur zu seinen Zwecken benutzt.

Erst jetzt wußte der Landwirt, warum die Stallmistdüngung, die seinem Vater gute Ernten gegeben hatte, ihm nur dürftigen Ertrag verschaffte, und konnte jetzt auch an der Hand der Wissenschaft nach Ersatzmitteln für dieselbe suchen; wie er Futter für sein

Vieh kaufte, konnte er bald auch solches für seine Pflanzen kaufen, er konnte sein Geschäft nach kaufmännischen Grundsätzen betreiben. Stoffe, die er bisher als wertlos oder gesundheitsgefährlich wegwarf oder verscharrte, wie Tierkadaver oder Knochen, wurden jetzt Schätze für ihn, denn er konnte sie zu Dünger verarbeiten und so verwerten.

Anfangs übernahm der Landwirt die Herstellung solcher sogenannten künstlichen Düngestoffe stets selbst, bald aber mußten sich Industrielle finden, die diese Arbeit nicht nur billiger, sondern auch sorgfältiger, ausführen konnten, denn während dieselbe für jenen Nebenbeschäftigung im kleinsten Maßstabe sein mußte, standen diesen technische Apparate, geübte Arbeiter, wissenschaftliche Forschungen und, vor allem, die Hilfsquellen des Großhandels in jeder Weise zu Gebote. Es entwickelte sich so in wenigen Jahren ein ganz neuer Industriezweig zu großer Blüte.

In dieser Schrift soll nun der Leser die Herstellungsweise der künstlichen Düngestoffe und damit ihr inneres Wesen kennen lernen; dazu gehört aber auch die Kenntnis des Verhaltens derselben im Ackerboden und gegen die Pflanzen; daher will ich zunächst einige allgemeine Kapitel aus der Ackerbaulehre in Nachstehendem kurz erörtern.

Bestandteile und Nahrungsmittel der Pflanzen.

Der Pflanzenkörper besteht, abgesehen von seinem Wassergehalte, in seiner größten Masse aus einer Reihe von Stoffen, die sich selbst für den Laien leicht von denen des Mineralreichs unterscheiden, und die man als organische Stoffe bezeichnet. Dieselben sind in ihrem äußeren Verhalten und in der Art ihrer Zusammensetzung von großer Mannichfaltigkeit, so nahe sie auch mit einander verwandt sind, wenn wir ihre Elementarbestandteile ins Auge fassen. Es gehören zu ihnen die verschiedenen Zuckerarten, Stärkemehl, Pflanzeneiweiß und Kleber, die große Reihe von Alkaloide, Harze, Farbestoffe 2c., betreffs deren näherer Besprechung wir auf die spezielle Chemie und auf die Pflanzenphysiologie verweisen müssen. Wie verschieden ist unter diesen z. B. der im Wasser lösliche, süß schmeckende, krystallbildende Rohrzucker von dem gewöhnlichen Fichtenharze, welches im Wasser vollkommen unlöslich ist, nicht schmeckt und unkrystallisiert erscheint, und doch bestehen diese beiden Körper aus denselben Stoffen, nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Wie verschieden selbst sind Holzfaser und Stärkemehl, und doch bestehen beide Körper nicht nur aus denselben chemischen Elementen, sie enthalten dieselben sogar in demselben Gewichtsverhältnisse; sie bestehen beide aus 44,444 Proz. Kohlenstoff, 6,173 Proz.

Wasserstoff und 49,383 Proz. Sauerstoff. Andere Pflanzenstoffe, wie das giftige Prinzip des gefleckten Schierlings, des Coniin, bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, das giftige Strychnin und das heilsame Chinin enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff; endlich giebt es noch eine Reihe von Pflanzenstoffen, die außer den vier eben genannten Elementen noch etwas Schwefel und Phosphor enthalten, unter anderen die für die Ernährung des Menschen unentbehrlichen Proteïnstoffe, die sich als Kleber im Getreide, als Legumin oder Pflanzencaseïn in den Hülsenfrüchten in bedeutender Menge befinden und auch sonst in allen Pflanzenteilen anzutreffen sind. Aus dieser kurzen Übersicht ersieht der Leser, daß **ein** Stoff in allen organischen Körpern vorherrscht, nämlich der **Kohlenstoff**, er ist das Kennzeichen für alle diese Stoffe; beim Erhitzen derselben scheidet er sich als schwarzer Körper aus (die betreffenden Stoffe „verkohlen"). Bei weiterem Erhitzen an der Luft verschwindet die Schwärzung wieder, der Kohlenstoff verbrennt, indem er sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbindet.

Verbrennt man einen aus der Pflanze rein dargestellten organischen Stoff, z. B. Zucker, so bleibt schließlich nichts Sichtbares von demselben übrig, denn außer Kohlenstoff sind auch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor brennbar oder sich verflüchtigende Stoffe; verbrennt man dagegen einen ganzen Pflanzenteil, so bleibt stets ein gewisser Rest zurück, der nicht weiter verbrennlich ist. Man bezeichnet denselben allgemein als **Asche**. Da die die Asche bildenden Stoffe ausschließlich dem Mineralreiche angehören, so faßt man sie meist unter dem Begriffe der mineralischen oder auch anorganischen Bestandteile der Pflanzen zusammen.

Im Gegensatze zu den organischen Pflanzenbestandteilen zeigen die Aschen eine viel größere Reichhaltigkeit der Grundbestandteile, denn der größte Teil aller bekannten chemischen Elemente ist in denselben aufgefunden worden. Dagegen ist die Verbindungsart derselben unter einander eine einfachere; sie sind alle zu Basen und Säuren und diese wiederum zu Salzen vereinigt.

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht der in den wichtigsten Kulturgewächsen enthaltenen mittleren Aschenmengen und der Zusammensetzung der letzteren. Die in denselben aufgeführten Zahlen sind Wolffs „Aschenanalysen"*) entnommen. Wer sich spezieller dafür interessiert, findet die meisten der bisher ausgeführten Analysen in diesem vorzüglichen Werke.

---

*) Berlin, Verlagsbuchhandlung Paul Parey.

Namen der Pflanzen		Gehalt an Reinasche in der		100 Teile der Asche enthalten:								
		lufttrockenen Substanz	getrockenen Substanz	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd u. Thonerde	Phosphorsäure	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor
Winterweizen	Stroh	4,26	5,37	13,65	1,38	5,76	2,48	0,61	4,81	67,50	2,45	1,68
	Körner	1,77	1,97	31,16	2,25	3,34	11,97	1,31	46,98	2,11	0,37	0,22
Winterroggen	Stroh	4,07	4,79	19,24	2,15	8,58	2,72	1,04	5,14	56,38	2,71	2,51
	Körner	1,73	2,09	31,47	1,70	2,63	11,54	1,63	46,93	1,88	1,01	0,61
Gerste	Stroh	4,39	4,80	22,85	4,13	7,77	2,60	0,69	4,48	52,02	3,71	2,26
	Körner	2,18	2,60	20,15	2,53	2,60	8,62	0,97	34,68	27,54	1,69	0,93
Hafer	Stroh	4,40	4,70	22,22	2,89	8,86	4,04	1,45	4,69	48,57	3,09	6,31
	Körner	2,64	3,14	16,38	2,24	3,73	7,06	0,67	23,02	44,33	1,36	0,58
Mais	Stroh	4,72	4,87	20,96	14,63	9,63	6,17	1,56	12,66	27,88	3,00	1,74
	Körner	1,23	1,51	27,93	1,83	2,28	14,98	1,26	45,00	1,88	1,30	1,42
Heu	Wiesen-	5,15	6,02	25,54	4,43	16,72	6,31	1,25	8,01	27,01	4,56	7,22
	Alpen-	—	2,91	31,01	1,29	17,45	6,63	2,48	11,28	23,55	4,57	2,31
Rot-Klee	als Heu	5,69	5,28	22,22	3,06	35,33	15,51	1,83	9,79	6,75	3,05	2,81
Raps	Stroh	3,80	4,92	27,28	9,34	28,37	6,01	1,84	5,96	6,34	7,59	8,37
	Samen	3,73	4,44	24,50	1,63	14,18	11,80	1,56	42,33	1,42	2,39	0,16
	Ölkuch.	—	6,42	22,78	3,32	12,44	12,80	3,32	35,14	5,06	5,93	0 64
Erbsen	Stroh	4,92	5,13	22,90	4,07	36,82	8,04	1,72	8,05	6,83	6,26	5,64
	Körner	2,72	2,73	41,79	0,96	4,99	7,96	0,86	36,43	0,86	3,49	1,54
Garten-Bohnen	Stroh	—	4,79	31,90	7,83	27,45	6,27	1,13	9,53	4,83	4,18	7,70
	Körner	—	3,22	44,01	1,49	6,38	7,62	0,32	35,52	0,55	4,05	0,86
Turnips	Wurzel	—	8,01	45,40	9,84	10,60	3,69	0,81	12,71	1,87	11,19	5,07
Zuckerrübe	Wurzel	0,80	3,86	55,11	10,00	5,36	7,53	0,93	10,99	1,80	3,81	5,18
	Blätter	1,80	17,58	28,48	14,65	14,65	14,98	0,98	6,90	3,20	5,19	11,47
Cichorie	Wurzel	1,04	3,35	38,30	15,68	7,02	4,69	2,51	12,49	4,93	7,93	6,95
	Blätter	1,87	10,98	26,18	17,63	19,67	2,42	1,87	6,30	8,46	8,61	16,19
Kartoffel	Knollen	0,94	3,77	60,37	2,62	2,57	4,69	1,18	17,33	2,13	6,49	3,11
	Kraut	1,18	8,58	21,78	2,31	32,65	16,51	2,86	7,89	4,32	6,23	5,78
Land-Tabak	Blätter	—	18,41	20,07	3,39	41,59	11,72	3,07	3,16	8,92	3,86	5,22

Die Tabelle zeigt uns als, ihrer Quantität nach, besonders hervorstechende Aschenbestandteile das Kali und die Phosphorsäure. Sie finden sich vorzugsweise in den Samen, weniger im Stroh der Getreidearten, der Öl- und der Hülsenfrüchte. In der Asche dieser Pflanzen steigt der Kaligehalt (bei den Bohnen) auf 43,36 Proz., der Phosphorsäuregehalt auf 53,69 Proz. (bei den Maiskörnern); dagegen beträgt der Phosphorsäuregehalt der Asche des Weizenstrohes nur 4,81 Proz. Die Asche des Getreidestrohes enthält dafür aber bedeutende Mengen Kieselsäure, die in den anderen Teilen der Pflanzen nur schwach vertreten ist.

Gegenüber dem Kali und der Phosphorsäure treten alle anderen Aschenbestandteile in den Hintergrund. Natron, obgleich es dem Kali chemisch sehr nahe steht, tritt doch nur in wenigen Pflanzengattungen, vorzüglich in See- und Seestrandpflanzen, in wesentlichen Mengen auf.

Kalk und Magnesia treten schon mehr hervor; so ist ersterer namentlich in manchen hier nicht aufgeführten Holzarten die vorwiegende Basis, während die Kalimenge in diesen Fällen nur etwa $^1/_3$ der Kalkmenge ausmacht.

Thonerde und Eisenoxyd, trotzdem sie jeder Ackerboden in reichlichster Menge enthält, finden sich, wie wir aus der Tabelle sehen, nur in sehr unbedeutender Menge in den Pflanzen, ebenso die Schwefelsäure.

Man findet in den meisten Pflanzenaschen nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Dieselbe ist aber nach unseren bisherigen Erfahrungen stets das Produkt der Verbrennung des in den Pflanzen enthaltenen Kohlenstoffes und darf daher den mineralischen Bestandteilen nicht zugezählt werden. Sie ist daher auch in der Tabelle nicht mit aufgeführt, die in derselben angegebenen Zahlen beziehen sich auf kohlensäurefreie Asche (Reinasche). Die Menge derselben in der Rohasche ist, nebenbei, sehr schwankend, je nach der Temperatur, die bei der Verbrennung angewandt wurde.

In der Tabelle findet man weder Salpetersäure, noch Ammoniak, zwei Stickstoff-Verbindungen, die man entschieden den anorganischen zuzählen muß und die man in allen Pflanzensäften nachgewiesen hat. Wegen ihrer Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit in der Hitze können sie sich jedoch nicht in der Asche befinden. Die Zusammenfassung der anorganischen Pflanzenbestandteile unter dem Worte „Asche" ist daher in mancher Hinsicht unzutreffend; da sie aber allgemein üblich ist, und da wir wissen, was darunter zu verstehen ist, behalten wir den Ausdruck bei.

Welche Rolle die Mineralstoffe im Leben der Pflanzen spielen, darüber haben wir bis jetzt noch gar keine sichere Erfahrung. Es ist wahrscheinlich, daß sie überhaupt in ganz anderer Verbindung im Organismus auftreten als in der Asche. So haben wir z. B. des Phosphor- und Schwefelgehaltes der Proteïnstoffe Erwähnung gethan, diese beiden Elemente finden wir als Phosphorsäure und Schwefelsäure unter den Aschenbestandteilen wieder. Wir finden z. B. Chlorkalium in einer Asche. Wer sagt uns, ob dasselbe als solches im Pflanzensafte aufgelöst war, oder ob Chlor und Kalium, jedes für sich, mit anderen organischen oder anorganischen Substanzen verbunden waren? So hat man, um nur eins zu erwähnen, in außerordentlich vielen Pflanzenteilen mikroskopisch kleine Krystalle von oxalsaurem Kalk, also eine Verbindung von Kalk mit

einer organischen, der Kohlensäure nahe stehenden Säure, aufgefunden. Dieser oxalsaure Kalk erscheint in der Asche als kohlensaurer Kalk.

Eins ist aber mit Sicherheit bekannt, und das ist gerade für den Landwirt das wichtigste, **daß** alle diese Mineralstoffe und daß sie **konstant** in den Pflanzen vorkommen, daß sie für das Leben derselben wesentlich sind, so gering auch oft ihre Menge im Verhältnisse zu der der anderen Stoffe ist, und daß auch die einzelnen Gemengteile der Aschen für die bestimmten Pflanzengattungen konstant sind. Der Phosphorsäuregehalt von 47 Proz. in der Asche des Weizenkornes wird sich z. B. nie durch eine entsprechende Menge Kieselsäure ersetzen lassen. Wenn die grüne Weizenpflanze nicht genug Phosphorsäure aufspeichern kann, um die sich entwickelnden Samen damit zur Genüge zu versehen, so wird die Ähre taub bleiben und wäre das Tausendfache der nötigen Kieselsäure vorhanden. Es ist damit nicht gesagt, daß die Pflanzen sich abstoßend gegen alle Substanzen verhielten, die nicht in ihren Organismus passen; eine Pflanze, deren normale Asche kein Chlornatrium enthält, könnte unter Umständen auf stark kochsalzhaltigem Boden bedeutende Mengen dieses Stoffes aufnehmen, dann wird sich aber stets im günstigsten Falle die Organisation derselben ändern, meist aber wird sich diese fehlerhafte Ernährung als Vergiftung qualifizieren.

Es soll damit auch nicht gesagt sein, daß niemals Schwankungen in dem Gehalte der Pflanzen an den einzelnen Mineralstoffen stattfänden. Ebenso wie der Phosphorsäuregehalt in einem tierischen Organismus, sagen wir z. B. in einem Ochsen, durch das größere oder geringere Gewicht des Knochengerüstes im Verhältnisse zur Fleischmasse schwankt, so schwankt auch der Phosphorsäure- oder Kaligehalt der Pflanzen, auch derselben Varietät, je nach dem Standorte, der Witterung, der Düngung u. s. w. In Wolffs Aschenanalysen finden sich auch diese Schwankungen verzeichnet, doch will ich dieselben nur andeuten, da dieselben im Ganzen für den praktischen Landwirt wenig Wert haben. Eine ausführliche Behandlung dieses Gegenstandes an dieser Stelle würde nur verwirren. Ich habe daher in die obenstehende Tabelle nur die mittlere Zusammensetzung der Aschen eingefügt.

Wir haben bisher gesehen, aus welchen Stoffen die Pflanze besteht, sehen wir zu, woher sie dieselben sich verschafft; denn wie der Mensch, das Tier stickstoffhaltige Substanzen genießen müssen, um die stickstoffhaltigen Teile ihres Körpers zu erzeugen oder zu erhalten, wie das Kind notwendig Phosphorsäure und Kalk zu sich nehmen muß, um die weichen Knorpel seiner Gliedmaßen mit fester Masse auszufüllen, so muß auch die Pflanze Kohlenstoff, Wasser-

stoff und Sauerstoff aufnehmen, um Zucker- oder Holzfaser bilden zu können, so braucht sie außerdem Stickstoff und eine gewisse Menge von Mineralsubstanzen, um die lange Reihe von Stoffen zu erzeugen, die Alle zur Erhaltung ihrer Lebensthätigkeit nötig sind. Hier aber besteht eine große Kluft zwischen Pflanze und Tier: Während letzteres fast ausschließlich von Stoffen lebt, welche der organischen Welt entstammen, lebt die Pflanze von rein anorganischen Stoffen. Es ist das der Kreislauf in der Natur, der schon den Stoff zu mancher poetischen Betrachtung gegeben hat. Aus den unorganischen Bestandteilen des Bodens und der Luft bildet sich die Pflanze, die Pflanze dient dem Tiere zur Nahrung, bis dieses zerfällt und seinen Körper der unorganischen Welt zurück giebt als Nahrung für neue Pflanzen.

Unter den **Pflanzennahrungsmitteln** nimmt die Kohlensäure eine hervorragenden Platz ein. Sie ist als Gas oder in Lösung überall zu finden, in der Atmosphäre, im Boden, im Wasser und in jeder Gestalt versteht es die Pflanze, sie in sich aufzunehmen. Sie absorbiert sie mit ihren Wurzeln aus dem Boden, mit ihren Blättern im Sonnenlichte aus der Luft und verwandeln sie in kohlenstoffreichere Pflanzensubstanz, indem ein Teil des Sauerstoffes in derselben wieder ausgeatmet wird.

Das Wasser ist für alle organisierte Wesen unentbehrlich, Tiere und Pflanzen brauchen es gleich nötig; während aber das Tier das Wasser einfach als solches in den Organismus aufnimmt, hat die Pflanze wahrscheinlich noch nebenbei die Fähigkeit, dasselbe in seine Bestandteile zu zerlegen und dieselben zur Bildung organischer Verbindungen zu verwenden. Für die Pflanze ist das Wasser daher ein wirkliches Nahrungsmittel; es liefert die für dieselbe nötige Menge Wasserstoff und einen Teil des Sauerstoffs. Außer dem Wasser liefert auch die Atmospäre einen Teil des für die Pflanze nötigen Sauerstoffs.

Die Salpetersäure, selbstverständlich an Basen (Kalk, Kali, Natron) gebunden, liefert der Pflanze hauptsächlich den für den Aufbau ihrer Organe nötigen Stickstoff; Ammoniak oder stickstoffreiche Tierstoffe, die man dem Boden zuführt, werden durch Zersetzung erst in diesen Stoff verwandelt, ehe sie von der Pflanze aufgenommen werden, ja selbst der so wenig zu Verbindungen geneigte Stickstoff der Luft kann der Pflanze zur Ernährung dienen, indem sich aus demselben unter besonderen Verhältnissen Salpetersäure bildet.

Wir haben soeben diejenigen Nahrungsmittel der Pflanze kurz aufgezählt, die zur Erzeugung der organischen Bestandteile derselben dienen, die Mineralbestandteile derselben können selbstverständlich nur in Form salzartiger Verbindungen aufgenommen werden. Man hat früher oft den Wert der mineralischen Nahrungsmittel für die Pflanze falsch beurteilt, ja man hat ihn sogar ganz geleugnet; erst durch

viele und mühsame Versuche hat die Chemie festgestellt, daß ohne dieselben keine Pflanze sich entwickeln kann; sie stirbt stets nach kurzer Zeit, wenn man versucht, sie ohne jede Zufuhr von Nährsalzen aufzuziehen. Die Mineralstoffe, die die Pflanze in größter Menge verlangt, sind dieselben, die auch in ihrer Asche am stärksten hervortreten, nämlich Kali, Phosphorsäure und Kalk. Gegen diese treten alle übrigen in den Hintergrund, letztere findet die Pflanze, mag sie wachsen wo sie will.

Die **Form,** in der der Pflanze ihre Nahrung geboten werden muß, hängt mit ihrer Organisation zusammen. Da sie keine Organe zur Aufnahme fester Nährstoffe besitzt, kann sie nur flüssige, d. h. in Wasser gelöste oder gasförmige Nahrung zu sich nehmen. Die gasförmige Nahrung der Pflanze besteht aus der Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft und dem Wasser in Dunstform; sie absorbirt dieselben vermittelst ihrer Blätter. Die flüssige Nahrung nimmt sie durch die Wurzeln auf. Je nach dem Grade der Löslichkeit im Wasser sind daher die verschiedenen Nährsalze (ihre mineralische Nahrung) auch im verschiedenen Grade wertvoll für die Pflanzen. Wollte man z. B. einer Pflanze zumuten, das Kali des gepulverten Feldspates, welcher fast 17 Proz. dieses Stoffes enthält, als Nahrung in sich aufnehmen, sie würde sicher verhungern, da Feldspat für sie nicht genügend löslich ist; giebt man ihr aber an Stelle des Feldspates das im Wasser lösliche schwefelsaure Kali, so wird sie dasselbe leicht aufnehmen. Bei Besprechung der einzelnen Düngemittel werden wir auf diesen wichtigen Punkt ausführlicher zurückkommen.

Neben den Nahrungsmitteln der Pflanze müssen wir auch einige Worte über die Gifte derselben sagen, da die letzteren häufiger vorkommen, als man im allgemeinen denkt. Als Gifte für die Pflanzen sind alle Stoffe mit stark ausgeprägten chemischen Eigenschaften anzusehen, also alle starken Säuren, alle starken Basen, leicht lösliche Salze 2c. Da jeder Dünger solche Stoffe enthält, so ist auch jeder Dünger Gift, wenn er nicht gehörig verdünnt angewandt wird, oder wenn er direkt auf die Pflanzenwurzeln einwirkt. Kann sich ja auch der Mensch mit dem an und für sich so unschuldigen und für seine Ernährung so unbedingt notwendigen Kochsalze vergiften, wenn er es in zu großer Menge verzehrt. Es schreiben sich daher wohl auch manche der üblen Erfahrungen, die Landwirte mit konzentrierten Düngern gemacht haben. Ich habe z. B. selbst erlebt, daß ein Gärtner Gurkenpflanzen tötete, indem er sie mit einem Präparat unmäßig düngte, das nur 4 Proz. Stickstoff (in der unschädlichen Form von Blut) und sonst nur erdige Bestandteile enthielt. Derselbe Dünger gab bei 5 Ctr. per Morgen sichtbar gute Resultate. Es ist ja auch eine alte Erfahrung praktischer Land-

wirte, daß man mit reiner Mistjauche ein Feld „verbrennen" kann. Ich will des Interesses wegen hier noch einen akuten Vergiftungsfall erwähnen, der von Dr. P. Wagner beschrieben worden ist. Nach den Mitteilungen desselben wurde eine Fläche von 15 Morgen bei Hanau mit einem ammoniakalischen Superphosphate gedüngt, welches 13 Proz. Phosphorsäure und 10 Proz. Stickstoff enthielt. Die darauf gesäete Gerste ging sehr spät auf, die Keime waren kraftlos und braungelb, trotzdem die Menge des Düngers nur $^1/_2$ Ctr., d. i. $6^1/_2$ Pfd. Phosphorsäure und 5 Pfd. Stickstoff pro Morgen betrug, Quantitäten, die noch lange nicht stark genug sind, um schädlich wirken zu können. Dr. P. Wagner fand auch bei Untersuchung einer noch vorhandenen Probe des Düngers, daß weder die Phosphorsäure-, noch die Stickstoffmenge an diesem Mißerfolge die Schuld trugen, sondern daß die Vergiftung von einer Stickstoffverbindung herrührte, welche die Chemiker mit dem Namen Rhodan bezeichen und die in bedeutender Meuge in dem betreffenden Dünger vorhanden war. Da es schon öfter vorgekommen ist, daß aus England bezogenes schwefelsaures Ammoniak (s. später) diesen Körper enthielt, dessen Schädlichkeit für die Pflanzen schon früher von C. Schumann im kleinen nachgewiesen wurde, so können die Landwirte nicht genug auf dergleichen Erscheinungen achten.

Wie wir oben gesehen haben, nimmt die Pflanze ihre Nahrung teils aus der Atmosphäre, teils aus dem Boden, wir können daher nicht umher auch diese beiden Gegenstände kurz zu besprechen.

Die Atmosphäre

oder die die Erde umgebende Lufthülle besteht aus einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff in konstantem Verhältnisse, sie enthält

nämlich auf 79,1 l Stickstoff 20,9 l Sauerstoff
oder auf 76,9 g = 23,1 g =

Da aber alle gasförmigen Körper die größte Neigung haben, sich mit einander zu vermischen, so sammeln sich in der Atmosphäre auch alle Gase und Dämpfe an, die durch die Naturvorgänge auf der Erde sich bilden. Wir finden daher in derselben noch eine ganze Reihe flüchtiger Stoffe, deren Mengen aber je nach örtlichen Verhältnissen schwankend sind.

Den Sauerstoff und den Stickstoff bezeichnete man früher als sogenannte permanente Gase, d. h. als solche, die weder durch Druck noch durch Kälte in Flüssigkeiten verwandelt werden konnten; mit der Vervollkommnung der Technik ist dies aber gelungen, so daß man heute den Ausdruck permanente Gase überhaupt nicht mehr kennt.

Sie wurden zuerst dadurch als von einander verschieden erkannt, daß man fand, daß ein Teil der atmosphärischen Luft die Verbrennung zu unterhalten im Stande sei und daß auch dieser Teil, der Sauer-

stoff, ausschließlich zum Atmen brauchbar sei (Lebensluft); daß aber der andere Teil, der Stickstoff, sich in allen diesen Prozessen negativ verhalte: das Feuer verlöscht, das Tier erstickt in demselben. Dieser Gegensatz der beiden Stoffe findet sich konsequent durchgeführt; überall in der Natur tritt der Sauerstoff als thätiger Körper auf: er verbindet sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und entwickelt dabei eine starke Wärme, mit der wir uns gegen den Frost schützen, mit der wir unsere Maschinen treiben; er erzeugt die Wärme unseres Körpers, indem er in der Lunge gewisse Bestandteile des Blutes zu Kohlensäure und Wasser verbrennt; er zerstört durch seine oxydierenden Eigenschaften Eisen und Gesteine, kurz, wir finden ihn, wohin wir blicken, in zerstörender oder, was in der Natur dasselbe ist, erzeugender Thätigkeit. Anders der Stickstoff. Er verbrennt nicht und ist nicht im stande, die Verbrennung anderer Stoffe zu unterhalten; in derselben Form, in der die Tiere ihn einatmen, atmen sie ihn wieder aus; während Sauerstoff von den Pflanzen aufgenommen und verarbeitet wird, verhält sich der Stickstoff der Luft unthätig gegen dieselben. Er dient überall nur als Verdünnungsmittel für den Sauerstoff, und als solches thut er große Dienste. In einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffe würden Menschen und Tiere bei der Organisation, die sie jetzt besitzen, in ewiger Fieberhitze sich befinden, weil die Verbrennung des Blutes in den Lungen zu heftig vor sich ginge; das festeste Eisengerüste würde in wenig Tagen zerfallen, wenn wir es überhaupt herstellen könnten, denn das glühende Eisen in der Schmiede würde verbrennen, wie erhitzter Phosphor.

So inaktiv demnach der Stickstoff der Luft ist, so gehen doch fortwährend bestimmte Mengen desselben in die Pflanze über, vor allem dadurch, daß sich derselbe durch elektrische Vorgänge in der Atmosphäre in salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak verwandelt, welches durch den Regen dem Boden zugeführt wird. Die in Prozenten der atmosphärischen Luft ausgedrückten Mengen dieser Stoffe sind außerordentlich gering, zieht man aber die unermeßliche Luftmenge in Betracht, die den Erdball umgiebt, so kann man sich vorstellen, welche Quantitäten von Stickstoff der Landwirtschaft alljährlich aus der Luft zugeführt werden.

Noch einen anderen Weg des atmosphärischen Stickstoffs zu den Pflanzen hat in der Neuzeit Hellriegel entdeckt. Derselbe fand, daß Schmetterlingsblüter in gewissen Fällen mehr Stickstoff in sich aufsammelten, als der in der Düngung enthaltenen Menge entsprach. Dieses Plus konnte nirgends anders herstammen, als aus der Atmosphäre und Hellriegel erkannte, daß die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffes durch gewisse kleinste Lebewesen vermittelt wurde, die an den Wurzeln der genannten Pflanzen Knötchen oder Knöllchen erzeugen (Knötchen-Bazillus). Diese Entdeckung, welche schon

vielfach in der Landwirtschaft praktisch verwertet worden ist, wird voraussichtlich in der Zukunft noch große Umwälzungen im Landwirtschaftsbetriebe hervorrufen. Wir werden auf diesen Punkt bei der Besprechung der stickstoffhaltigen Düngemittel zurückkommen.

Ein nie fehlender Bestandteil der Luft ist die Kohlensäure, deren Menge durchschnittlich 0,04 in 100 l Luft beträgt. Wenn man jedoch die Bildungsweise derselben bedenkt, so ist es klar, daß diese Menge nach lokalen Verhältnissen wechseln muß. In Fabrikstädten z. B., wo die Schornsteine fortwährend enorme Mengen Kohlensäure ausströmen (1 kg Kohlenstoff erzeugt $3^2/_3$ kg Kohlensäure oder 1865 l; eine Fabrik, die täglich 400 Ztr. Braunkohle oder 200 Ztr. = 10 000 kg Kohlenstoff verbrennt, würde daher pro Tag 18 650 000 l oder 18 650 cbm Kohlensäure in die Luft senden), wird die Atmosphäre stets einen etwas höheren Gehalt an diesem Gase zeigen; ebenso muß in geschlossenen Räumen, wo viele Menschen atmen, z. B. in Schulzimmern, der Kohlensäuregehalt stärker sein, als der der äußeren Luft. Man könnte meinen, daß nach und nach die Atmosphäre so kohlensäurereich werden müßte, und daß der Sauerstoff derselben, der ja fortwährend verzehrt wird, so abnehmen müßte, daß sie zum Atmen untauglich würde. Dem wirken aber andere Verhältnisse entgegen. Vor allem sind es die Pflanzen, die das Gleichgewicht stets wieder herstellen. Sie entziehen, wie wir schon erwähnt haben, der Atmosphäre die Kohlensäure, verarbeiten den in derselben enthaltenen Kohlenstoff zu organischen Substanzen und geben Sauerstoff an die Atmosphäre zurück. Auch wird die Kohlensäure verhältnismäßig leicht vom Wasser aufgenommen (gelöst), sie verschwindet daher bei jedem Regen zum Teil aus der Luft und findet sich dann in den Wässern der Flüsse und Quellen oder im Boden wieder.

Eine zweite nie fehlende Beimengung der atmosphärischen Luft ist Wasserdampf; Wasser verdunstet ja bei jeder Temperatur, und die Erde ist zu drei Vierteln mit Wasser bedeckt. Da das Wasser, wie alle flüchtigen Stoffe, in höherer Temperatur leichter verdampft, als in niederer, so muß auch die Atmosphäre in der warmen Jahreszeit feuchter sein als in der kalten, wenn die Feuchtigkeit auch für das Gefühl weniger merkbar ist.

Neben dem schon erwähnten salpetersauren Ammoniak enthält die Atmosphäre zuweilen auch noch andere Ammoniakverbindungen, allerdings in höchst geringer Menge, nämlich kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium, Stoffe, welche ihren Ursprung in der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Körper, dem Verfaulen von Kadavern ꝛc., haben. Ihr Vorkommen ist daher stets lokaler Natur und, da sie im Wasser leicht löslich sind, können sie sich auch nie längere Zeit in der Luft halten, der erste wässerige Niederschlag wird sie aus derselben entfernen.

Außer den eben besprochenen gas- oder dampfförmigen Gemengteilen der Luft sind in derselben stets noch feste Körper enthalten, Salze, Sand 2c. als Staub, und eine Reihe organisierter Wesen (Pilzsporen 2c.) von mikroskopischer Kleinheit; dieselben interessieren den Landwirt jedoch nur, wenn sie sich als Rost auf sein Getreide lagern oder ihm gar selbst als ansteckende Krankheit zu Leibe gehen; wir können die nähere Betrachtung derselben übergehen.

Der Boden.

Betrachten wir einen Felsblock im Gebirge. Seine Oberfläche mag wie poliert erscheinen, sie zeigt sich doch stets bei genauerer Betrachtung mit einer Menge unendlich feiner Risse und Spalten bedeckt. In diese dringt im Herbst das Regenwasser ein, der Frost des Winters macht das Wasser gefrieren und, da das Eis einen größeren Raum einnimmt, als das Wasser, aus dem es entstand, so reißt es den Stein mit unwiderstehlicher Gewalt auseinander, wie das gefrierende Wasser die Flasche sprengt, die wir im kalten Zimmer stehen lassen. Die Sprünge erweitern sich, es entstehen Quersprünge, und der nun kommende Frühjahrsregen spült den entstandenen Staub in das Thal, wo sich derselbe als Schlamm, als Boden, ablagert. Gleichzeitig tritt auch die in Luft und Wasser vorhandene Kohlensäure, so schwach sie als Säure ist, mit ihrer lösenden und der Sauerstoff der Luft mit seiner oxydierenden Kraft in Thätigkeit und was den physikalischen Kräften widerstand, fällt den chemischen zum Opfer. Wir bezeichnen diesen Vorgang als Verwitterung. Tausende und Millionen von Jahren gehören dazu, einen auch nur mäßigen Felsen zu zerstören, aber die ewig wirkenden Kräfte der Natur erreichen doch schließlich ihr Ziel und erzeugen so die großen, fruchtbaren Ebenen, die sich am Fuße der Gebirge ausdehnen.

Auch pflanzliche Gebilde (Bazillen, Algen, Moose) tragen zur Zerstörung der Gesteine, also zur Bildung von Boden bei.

Es gelingt selten, in einem Boden die Gebirgsart nachzuweisen, aus der er entstanden ist, da er meist ein Gemenge von Zersetzungsprodukten der verschiedensten Gesteine ist, letzteres aber gerade macht ihn für die Landwirtschaft besonders wertvoll, weil er nur so die universellen Eigenschaften erhalten konnte, die er besitzt.

Je nachdem aber der Ackerboden aus den Zersetzungsprodukten der einen oder anderen Gebirgsart in vorwiegender Menge besteht, wird er in seinen Eigenschaften verschieden sein; wir haben schweren Sandboden, wenn derselbe vorzugsweise aus Sandstein, milden thonigen Boden, wenn er aus Keuper entstanden ist; verwitterter Granit oder Basalt setzt einen mehr oder weniger sandigen Thonboden ab 2c. Daß infolge dessen auch die chemische Zu-

sammensetzung des Bodens, das Verhältnis der in demselben enthaltenen mineralischen Pflanzennährstoffe zu einander und deren Menge an und für sich sehr verschieden sein müssen, leuchtet ein.

Wir nennen einen Boden fruchtbar, wenn er nicht nur die den Pflanzen nötigen Nahrungsstoffe in genügender Menge, genügender Löslichkeit und im richtigen Verhältnisse zu einander enthält, sondern auch vermöge seiner sonstigen (physikalischen) Eigenschaften gestattet, daß diese Nährstoffe leicht in die Pflanze übergehen.

Von den **Eigenschaften des Bodens,** abgesehen von seiner chemischen Zusammensetzung, sind vorzugsweise zu erwähnen:

1) Die Absorptionsfähigkeit des Bodens: Jeder Boden hat mehr oder weniger die Fähigkeit, nicht nur die Bestandteile der Atmosphäre, also Sauerstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Wasser ꝛc., sondern auch die in Lösung befindlichen Nährsalze des Düngers an sich zu ziehen und festzuhalten. Man nennt diese Eigenschaft seine Absorptionsfähigkeit.

Die Absorptionsfähigkeit des Bodens für Gase und Dämpfe, die eine rein mechanische ist (sie hängt innig mit der Feinheit der Ackererde zusammen; alle feinpulvrigen Substanzen saugen Gase ein und geben sie beim Erhitzen wieder von sich), ist für den Landwirt von großem Werte, weil vermöge derselben der Boden im stande ist, auch bei mangelndem Regen die Pflanzen noch längere Zeit mit Wasser zu versorgen. Auch die vom Boden absorbierten Gase, Kohlensäure und Sauerstoff, leisten dem Landwirte große Dienste. Wir haben schon gesehen, welche Rolle dieselben bei der Bildung des Bodens spielen, die dabei entwickelte Thätigkeit aber setzen sie im Boden fort; abgesehen davon, daß sie selbst Pflanzennährstoffe sind, tragen sie auch dazu bei, andere Pflanzennährstoffe, die in den unlöslichen Mineralien vorhanden sind, in Lösung zu bringen und daher den Pflanzen zugänglich zu machen.

Die Absorptionsfähigkeit des Bodens für Nährsalze ist nicht minder wichtig; ohne dieselben würden letztere durch jeden Regen ausgewaschen werden, ein einziger Regentag würde den fruchtbarsten Acker vollkommen unfruchtbar machen.

Es ist noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt, in welcher Weise diese Bindung der verschiedenen Mineralstoffe vor sich geht. Früher neigte man sich mehr der Ansicht zu, nach welcher dieselbe eine Wirkung der Oberflächenanziehung ist, ähnlich wie die entfärbende Eigenschaft der Knochenkohle, doch ist es neuerdings wahrscheinlicher geworden, daß die gelösten Mineralstoffe durch chemische Einflüsse unlöslich gemacht werden, und zwar muß man den im Boden vorhandenen Kieselsäureverbindungen (sogen. Zeolithe) in bezug auf Kali und Ammoniak, dem kohlensauren Kalk, der

kohlensauren Magnesia und dem Eisenoxyd des Bodens in bezug auf Phosphorsäure die Hauptwirkung dabei zuschreiben, da mit Salzsäure ausgekochte, also von den fraglichen Substanzen befreite Ackererde die erwähnten Nährstoffe nicht absorbiert, mag sie auch noch so feinpulvrig sein.

Bei der späteren Besprechung der einzelnen Düngestoffe werden wir auf diesen wichtigen Punkt spezieller zurückkommen.

2) Die Farbe des Bodens ist insofern in Betracht zu ziehen, als ein dunkel gefärbten Boden sich leichter erwärmt als ein heller und die Wärme länger zurückhält. Da die schwarze Färbung vorzugsweise durch den im Acker sich befindenden Humus hervorgebracht wird, so ist letzterer schon aus diesem Grunde wertvoll, abgesehen von der großen Menge Kohlensäure, die sich bei seiner fortwährenden Zersetzung bildet, und die wir als Nährstoff und als Lösungsmittel für Nährstoffe schon öfter erwähnt haben.

3) Die wasserfassende und wasseranhaltende Kraft des Bodens. Je nach ihrem Feinheitsgrade und ihrer Porosität nehmen die verschiedenen Bodenarten verschiedene Quantitäten Wassers beim Benetzen auf und halten dasselbe dementsprechend verschieden lange beim Trocknen zurück. Nach Schübler*) nehmen 100 Gewichtsteile

Quarzsand	25	Teile,
Ackererde (Lehmboden)	52	„
Grauer Thon . . .	70	„
Humus	180	„ Wasser auf.

Von 100 Teilen absorbierten Wassers verdunsten nach demselben in vier Stunden bei 15° R

aus Quarzsand	88,4	Teile
„ Ackererde (Lehmboden)	32,0	„
„ grauem Thone . . .	31,9	„
„ Humus	20,5	„

4) Die Haarröhrchenkraft des Bodens nennt man, nach Sprengel, sein Vermögen, aus dem Untergrunde Flüssigkeiten in die Höhe zu saugen. In den meisten Fällen wird diese Eigenschaft der Vegetation von Nutzen sein, da auf diese Weise die oberen Teile des Ackers sich feucht halten können, und da vielfach im Untergrunde sich Salzlösungen befinden, die so den Pflanzen zu gute kommen. Enthält jedoch der Untergrund, wie in manchen Fabrikorten, schädliche Stoffe, so kann dieselbe Bodeneigenschaft der Vegetation verderblich werden.

5) Konsistenz des Bodens und des Untergrundes. Je nach ihrer Zusammensetzung, d. h. je nach den Gesteinen, durch

*) Sprengel, Bodenkunde. Schumacher, Physik des Bodens.

deren Zersetzung sie gebildet wurden, sind die verschiedenen Bodenarten dichter oder lockerer. Ein zu dichter Boden ist für das Gedeihen der Pflanzen insofern ungünstig, als er der Ausbreitung der Wurzeln zu viel Widerstand entgegensetzt. Da außerdem seine Bearbeitung mit dem Pfluge stets nur eine unvollkommene sein wird, so dringt die atmosphärische Luft nur in ungenügender Menge in denselben ein, die Zersetzung der Bodenbestandteile durch letztere, als auch die Auflösung der Nährstoffe durch die Kohlensäure kann daher auch nur in geringem Maße stattfinden.

Noch schlimmer ist eine extreme Beschaffenheit des Untergrundes in dieser Richtung. Ein zu dichter Untergrund gestattet dem Wasser nur schwierig den Durchgang, es tritt daher Stagnation und darauf folgend Sumpf- und Moorbildung ein.

Ein sehr lockerer, sehr durchlässiger Untergrund dagegen ist unter Umständen ebenso schlecht, da alsdann die Feuchtigkeit der Ackerkrume allzuleicht in die Tiefe sinken kann, so daß ein derartiger Acker im Sommer eher von Dürre leidet, als ein solcher mit dichterem Untergrunde.

Die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften des Ackerbodens bildet den Maaßstab für den Grad der dauernden Fruchtbarkeit desselben; ist ein Boden dauernd unfruchtbar oder wenig ertragreich, so kann man ihn häufig durch Änderung seiner physikalischen Eigenschaften, durch sogen. Melioration, (Drainieren, Mischen, Kälken oder Mergeln 2c.) verbessern.

Aber auch ein an sich fruchtbarer Boden kann, ohne daß sich seine physikalischen Eigenschaften wesentlich ändern, nach und nach unfruchtbar werden. Durch die jährlichen Ernten wird nämlich seine chemische Zusammensetzung verändert, indem ihm gewisse Stoffe entzogen werden, die zum Gedeihen der Pflanzen unbedingt nötig sind, er verarmt an Pflanzennährstoffen. Der Landwirt ersetzt, um dieser Verarmung vorzubeugen, diese Stoffe periodisch durch

die Düngung.

Die älteste Methode der Dingung ist die mit Stallmist. Sie ist zugleich die rationellste und daher wirksamste, insofern als sie dem Boden nicht einzelne, sondern die ganze Reihe von Stoffen zuführt, die die Pflanze zu ihrer Ernährung bedarf; außerdem aber gewährt sie den großen Vorteil, daß sie den Boden, vermittelst des im Miste enthaltenen Strohes locker, also den atmosphärischen Einflüssen zugänglich macht und ihm eine große Menge organischer Substanzen zuführt, die bei ihrer Zersetzung eine reichliche Menge Humus erzeugen. Die löslichen Humussubstanzen (humussaures Ammoniak) und die aus dem Humus sich fortwährend entwickelnde Kohlensäure

aber sind diejenigen Agentien, welche vorzugsweise die im Boden vorhandenen Mineralstoffe löslich machen und den Pflanzen zuführen.

Da diese Wirkungen des Stallmistes auf keine andere Weise zu ersetzen sind, wird derselbe auch stets die Grundlage jedes rationellen Wirtschaftssystemes bleiben.

Die Stallmistdüngung aber wird ungenügend, sobald der Landwirt im Miste dem Boden nicht alles wieder ersetzt, was er ihm entzogen hatte. Bestellt derselbe z. B. ein Drittel seines Landes mit Futterkräutern und zwei Drittel mit Getreide, verkauft das gewonnene Getreide und verfüttert die Futtergewächse an sein Vieh (ohne für letztere Futter hinzuzukaufen), so wird er in seinem Stallmiste nur einen Teil, sagen wir der Einfachheit wegen den dritten Teil der Mineralstoffe wieder erhalten, die er seinem ganzen Areale entzogen hatte, besonders da ja auch das Vieh dadurch, daß es an Körpergewicht zunimmt, von denselben gewisse Mengen in sich zurückbehält. Der Bestand an Mineralstoffen, die zur Pflanzenernährung dienen, wird in einem Landgute daher von Jahr zu Jahr abnehmen, auf dem der Landwirt nur mit Stallmist düngt, den er aus seinem selbstgebauten Futter erhalten hat, es wird also jedes Jahr ein Teil des Gutes verkauft.

Eine ausschließliche Stallmistwirtschaft würde bei den heutigen Handels- und Verkehrs-Verhältnissen, außer bei den allerkleinsten Ackerwirtschaften, nicht mehr rationell sein. Besonders die großen Städte entziehen der Landwirtschaft Jahr aus, Jahr ein ungemessene Quantitäten von Pflanzennährstoffen, die in den Auswürfen derselben bis jetzt noch zum großen Teile verloren gehen, weil gerade die Auswurfstoffe der großen Städte, betreffs ihrer Verwertung, heute noch die größten Schwierigkeiten bieten. In kleineren Städten und in Dörfern, wo das Ackerland den Wohnstätten nahe liegt, können die Excremente ohne weiteres als Dünger benutzt werden; in großen Städten aber verteuern die neunzig oder mehr Prozente Wasser, welche dieselben enthalten, den Transport bedeutend, da man nicht die nächste Umgebung mit solchen Stoffen überschwemmen mag. Man ist daher in vielen großen Städten auf die, wirtschaftlich verwerfliche, Idee gekommen, auf den Wert der Latrine ohne weiteres zu verzichten und dieselbe durch Kanäle fortzuschaffen. Man erreicht dadurch allerdings, wenigstens so lange die Koaken noch neu sind, daß alle diese Substanzen, ist nur genügend Wasser zum Spülen vorhanden, aus dem Bereiche des Geruchssinnes der Großstädter so schnell als möglich entfernt werden, bedenkt aber nicht, daß man dieselben dadurch nicht aus der Welt schafft. Die epidemieerzeugenden Eigenschaften derselben werden sich zwar nicht immer, wie

zur Zeit der letzten Choleraepidemie in Hamburg, in der Großstadt selbst, häufig aber im unteren Laufe des Flusses bethätigen.

Neuerdings scheint allerdings eine Methode gefunden zu sein, die die Vorteile der Kanalisation, die ganz unleugbar sind, mit den Forderungen der Nationalökonomie vereinigt, nämlich das Rieselfeldsystem. In Berlin, wo dasselbe seit längeren Jahren eingeführt ist, werden die Kloakenflüssigkeiten bestimmt abgegrenzter Stadtteile in Röhren nach einem mehrere Kilometer von der Stadt belegenen Gute (Osdorf) geleitet und dort auf die Felder verteilt. Die Fruchtbarkeit dieser Felder wird dadurch zu einer unglaublichen Höhe gesteigert und scheint es, wie gesagt, als ob der so lange und heftig geführte Streit, ob Kanalisation oder Abfuhr, durch die Osdorfer Anlage beigelegt sei. Viele deutsche Städte sind dem Beispiele Berlins gefolgt und haben mit großen Kosten Riesel-Anlagen ausgeführt und damit mindestens ihre gesundheitlichen Verhältnisse außerordentlich gehoben, wenn auch die Gelderträge bedeutend hinter den Erwartungen zurückgeblieben sind.

Für die Rieselfelder-Frage kommen besonders zwei Gesichtspunkte in Betracht, der gesundheitliche und der landwirtschaftliche. Was den ersteren betrifft, so will man mit Hilfe der Ackererde des Rieselfeldes die Kloakenflüssigkeiten desinfizieren; Ackererde absorbiert, wie wir schon oben sahen, den größten Teil der im Dünger enthaltenen Stoffe, besonders auch die riechenden (Ammoniak, Schwefelammonium 2c.). Dies gilt allerdings für jeden Boden, es ist jedoch klar, daß derselbe, bei seiner so verschiedenartigen Zusammensetzung, in seinen Absortionswirkungen sehr verschieden sein muß. So wirkt ein guter Lehmboden in dieser Beziehung ganz außerordentlich viel kräftiger als ein Sandboden, d. h. von letzterem wird man zur Erreichung desselben Resultates eine bei weitem größere Fläche nötig haben, als von ersterem. Dasselbe gilt in landwirtschaftlicher Hinsicht: Ist ein bestimmtes Feld nicht im Stande, die ihm gebotenen Düngestoffe genügend zu binden, wird es übersättigt, so werden die Pflanzen auf demselben geil wachsen oder ganz zu Grunde gehen. Das beste Resultat würde noch dann erreicht werden, wenn der Überfluß in den Untergrund ginge, dann aber ist man wieder auf dem Punkte angelangt, daß große Mengen von Stoffen, die, in ihrer Gesamtheit betrachtet, wertvoller sind, als Gold und Edelsteine, dem National-Vermögen verloren gehen. Mit dem Systeme der Rieselfelder wird man daher sicher und überall gute Erfolge erzielen, wenn man, der Quantität der Kloakenflüssigkeit und der Qualität des Ackerbodens entsprechend, genügend große Ländereien zur Verfügung hat. Je geringer die Absorptionsfähigkeit des Bodens ist, desto größer muß die Fläche sein. Es hat sich bis jetzt überall gezeigt, daß die von vornherein in Aussicht genommene Landmenge nicht ausreichte, und so

wird man vielleicht im Laufe der Jahre noch gezwungen werden, die alten Rieselfelder für eine längere Zeit ganz ruhen zu lassen und neues Land in Benutzung zu nehmen.

Wo das Rieselsystem nicht eingerichtet ist, kann man dieselben Resultate mit der Abfuhr (in Tonnen) erzielen; für dieses System sind die Anlagekosten bedeutend geringer, wie für das Röhrensystem, dagegen sind die Betriebskosten wesentlich höhere; das Abfuhrsystem gewährt jedoch den Vorteil, daß man die Latrine nach jedem beliebigen Orte fahren und dort verwerten kann, vorausgesetzt, daß die Transportkosten nicht zu hoch werden.

Auch würde es, wenn die sonstigen Verhältnisse es gestatten, möglich sein, die Latrine auf konzentrierte Düngestoffe fabrikmäßig zu verarbeiten.

Ich will in folgendem verschiedene Versuche besprechen, die bisher gemacht worden sind, die Auswurfstoffe großer Städte zu verarbeiten, bemerke jedoch sogleich, daß keiner derselben mit pekuniärem Erfolge längere Zeit durchgeführt worden ist; es mag das wohl vorzugsweise daran gelegen haben, daß alle diese Fabrikanlagen in eine Zeit fallen, in der man noch von allgemeiner Anwendung konzentrierter Düngestoffe weit entfernt war, wo man daher jedem neu auftauchenden Dünger Mißtrauen und Vorurteil entgegentrug. Jetzt würde es vielleicht sehr gut möglich sein, eine derartige Industrie ins Leben zu rufen und rentabel durchzuführen.

Das einfachste Verfahren, tierische Auswurfstoffe zu konzentrieren, ist wohl daß Eindampfen derselben mit oder ohne Zusatz fremder Bestandteile. Man gewinnt dabei selbstverständlich alles, was dieselben enthalten und der konzentrierte Dünger wird daher ebenso wirken, wie der frische, er wird in gewissem Sinne ein Normaldünger sein.

Eine Fabrik, welche die städtische Auswurfstoffe ausschließlich nach dieser Methode verarbeitete, bestand in Hannover. Dieselbe mußte jedoch nach einigen Jahren ihren Betrieb einstellen, da sie wenig Nachfrage nach ihrem Produkte fand. In neuerer Zeit, wo die Nachfrage nach konzentrierten Düngestoffen und der Preis derselben bedeutend gestiegen sind, würde eine solche Fabrik vielleicht mit mehr Erfolg arbeiten.

Nach dem Systeme der erwähnten Fabrik wurden die festen und flüssigen Exkremente zunächst getrennt und zwar sogleich in den Abfuhrtonnen, die zu dem Zwecke mit einem Siebboden oder mit sonst einer praktischen Vorrichtung versehen waren.

Die festen Exkremente wurden dann ohne weiteres für sich, oder gemischt mit Knochenmehl oder Superphosphat, getrocknet. Der Urin wurde zunächst in Abdampfpfannen, unter Zusatz von etwas Säure mit sogenannter verlorener Wärme konzentriert.

Wollte man denselben für sich zur Trockne eindampfen, so würde man schließlich allerdings ein höchst konzentriertes Produkt erhalten, dasselbe würde aber stets zähe und klebrig bleiben und könnte daher vom Landwirte nicht anders, als in Wasser gelöst, verwendet werden.

Man verarbeitete daher den konzentrierten Urin in der Weise weiter, daß man Knochenmehl mit demselben zu einem weichen Teige anrührte, das Gemenge trocknete und nötigenfall auf einem Kollergange oder einer Mühle nochmals zerkleinerte. Man könnte vielleicht noch besser denselben bei Herstellung von Superphosphaten oder von aufgeschlossenem Knochenmehle (s. später) zumischen.

Ein mit vielem Eklat in die Welt gesetztes Verfahren zu Verarbeitung menschlicher Exkremente war das Mosselmannsche. Danach werden dieselben einfach mit gebranntem Kalke gemischt; letzterer löscht sich, indem er Wasser bindet und so werden die halbflüssigen Massen in kurzer Zeit so trocken, daß sie gesackt und versandt werden können. Betrachtet man dieses Verfahren näher, so erkennt man bald, daß sein Wert gleich Null ist. Wenn auch durch die beim Löschen des Kalkes entstehende Wärme viel Wasser verdampft, so wiegt das fertige Produkt durch den Zusatz von Kalk doch ebensoviel, wie die frischen Exkremente gewogen haben; das Ziel, den Dünger zu konzentrieren, also reichhaltiger und dabei transportfähiger zu machen, ist also vollständig verfehlt. Das Einzige was man erreicht hat, ist, daß die trockene Masse jetzt leichter zu handhaben ist, als die nasse vorher, und dieser Vorteil wird wohl kaum aufgewogen durch die bedeutenden Kosten für gebrannten Kalk, Arbeitslöhne 2c. Es ist mir auch nicht bekannt, daß jemand versucht hätte, im Großen nach diesem Verfahren zu arbeiten.

Ich könnte noch eine lange Reihe von Vorschlägen und Methoden beschreiben, die sämtlich darauf hinausgehen, die menschlichen Exkremente in einen guten, konzentrierten Dünger zu verwandeln; da dieselben jedoch zum Teile vollständig unbrauchbar sind, weil sie entweder große technische Mängel besitzen, oder ihr Ziel ganz und gar verfehlen, oder aber, soweit dieselben einen wirklichen Wert haben, sämtlich auf ein und demselben Prinzipe beruhen, nämlich darauf, das Wasser der Exkremente durch Erwärmung zu entfernen, so teile ich hier nur diejenige Methode mit, die ich, nach dem jetzigen Stande dieser Frage, für aussichtsvoll halte.

Die festen Exkremente werden nach derselben zunächst möglichst von den flüssigen getrennt, entweder schon in den Tonnen, indem man in denselben einen Siebboden anbringt, auf welchem sich die festen Exkremente ansammeln, während die flüssigen in den

unteren Teil der Tonne laufen, oder indem man an dem Sitze des Abortes eine Vorrichtung anbringt, vermöge welcher die zu trennenden Stoffe in getrennte Tonnen ablaufen können, oder nach der Abfuhr durch Filtration. Für letzteren Zweck könnte man beispielsweise grob gepulverte alte Knochenkohle (s. später) benutzen, die dann zugleich den Phosphorsäuregehalt des zu gewinnenden Düngers erhöhen würde.

Die festen Exkremente werden nun auf geheizten Platten getrocknet, unter Umständen mit der Filtrierkohle zusammen, indem man mit Krücken fleißig umrührt, oder man trocknet dieselben in flachen Pfannen, die mit vielen kleinen Rührwerken versehen sind, wie solche von England aus sehr empfohlen werden. Wendet man letztere an, so kann man auch den Urin ohne weiteres mit verdampfen, wenn man will, unter Zusatz von Superphosphaten oder dergl.

Für den Urin allein existiert jedoch eine Methode, die vortheilhafter als das direkte Eindampfen ist, und schon vor Jahren in einer Fabrik zu Villette bei Paris praktisch und mit Erfolg durchgeführt wurde. Ob dies jetzt noch der Fall ist, ist mir unbekannt. Dieselbe beschränkte sich allerdings nur darauf, den Stickstoff des Urins als den wertvollsten Bestandteil desselben zu gewinnen, erreicht dies aber auf die vollkommenste und billigste Weise.

Läßt man nämlich den Urin faulen, so zersetzen sich die in demselben befindlichen stickstoffhaltigen Substanzen so, daß sich schließlich sämtlicher Stickstoff in Form von kohlensaurem Ammoniak, demselben Körper, der in Pferdeställen den Geruchssinn so heftig angreift, befindet. Dieses ammoniakalische Wasser kann man dann mit Kalk destillieren, wie es weiter bei Besprechung des Gaswassers (siehe später unter Ammoniaksalz) beschrieben werden wird; es entwickelt sich dabei Ammoniak, welches man in Schwefelsäure auffängt.

Man erhält auf diese Weise schwefelsaures Ammoniak, ein in unbegrenzten Mengen verkäufliches Salz.

Der beim Faulen des Urins sich bildende Bodensatz enthält viel Phosphorsäure in Verbindung mit Magnesia und Ammoniak, ein für die Düngung sehr wertvolles Salz.

Das Verfahren bietet den Vorteil, daß man sehr viel Brennmaterial spart, weil nur etwa $^1/_5$ der Flüssigkeit zu verdampfen braucht, um allen Stickstoff zu erhalten, und daß man ein leicht verkäufliches Produkt erzielt. Es hat aber den Übelstand, abgesehen von der unvollständigen Verwertung der im Urin enthaltenen Salze, daß die Fäulnis stets ein ekelerregender und der Gesundheit schädlicher Prozeß ist. Könnte man es daher erreichen, das Faulenlassen des Harns durch chemische Mittel zu ersetzen, so wäre eine sehr praktische und rentable Methode gefunden, wenigstens den wertvollsten der in den Exkrementen enthaltenen Stoffe

zu gewinnen. Doch auch schon in ihrer jetzigen Form ist die beschriebene Methode empfehlenswert.

Zur Berechnnng der Rentabilität dieser Methode dienen folgende Zahlen:

Die festen menschlichen Exkremente enthalten:

77,2 % Wasser
1,0 % Stickstoff
2,99% Asche,

in letzterer sind enthalten:

0,25 Kali
0,16 Natron
0,62 Kalk
0,36 Magnesia
1,09 Phosphorsäure
0,08 Schwefelsäure
0,19 Kieselsäure
0,04 Chlor.

Um nun 25 Ztr. trockene Exkremente zu erzeugen, (die noch ca. 10% Wasser enthalten), müssen 75 Ztr. Wasser verdampft werden; dazu würde man etwa 25 Ztr. erdige Braunkohle, wie man sie in einigen Teilen Norddeutschlands findet, verbrauchen. Der Ztr. solcher Braunkohlen kostet aber etwa 35 Pf., wenn nicht zu hohe Fracht darauf ruht; folglich würde man zur Herstellung von 25 Ztr. Dünger

an Kohlen für	Mk. 8,75 gebrauchen.
Arbeitslohn und sonstige Unkosten auf das Doppelte dieser Summe veranschlagt . . .	Mk. 17,50
Gesamtkosten ca.	Mk. 26,25
folglich würde 1 Ztr. Dünger etwa kosten	Mk. 1,05.

100 Pf. des erzielten Düngers, vorausgesetzt, daß die Exkremente ohne Zusatz trockner Substanzen getrocknet waren, würden aber enthalten:

Stickstoff 4 Pfd. à 65 Pf. pro Pfd.	Mk. 2,60
Kali 1 Pfd. entsprechend dem jetzigen Marktpreise mit einem Werte von	„ 0,07
Phosphorsäure 4,36 Pfd. à 20 Pf. . . .	„ 0,87
Wert des Düngers	Mk. 3,54 pro Ztr.

Nun würde dieser Dünger allerdings seines doch immerhin noch niedrigen Gehaltes wegen nicht zu den höchsten Preisen Verwertung finden können; nehmen wir aber den Verkaufswert desselben nur zu 3 Mk. an, so dürfte dem Unternehmer doch noch ein ziemlicher Nutzen bleiben.

Für die Verarbeitung des Urins durch Faulenlassen und Destillation läßt sich eine ähnliche Kalkulation aufstellen, die jedoch nur dann

einen Gewinn zu berechnen gestattet, wenn der Urin nicht mit Spülwasser verdünnt ist und wenn die Kohlen sehr billig sind. Urin enthält bei 0,6% Stickstoff 96,3% Wasser.

Um dem Leser ein Bild zu geben, welche Mengen an Düngestoffen noch täglich der Landwirtschaft dadurch verloren gehen, daß die menschlichen Exkremente noch nicht gehörig verwertet werden, füge ich meinen Ausführungen noch folgende Zahlen hinzu:

Nach Barral entleert ein erwachsener Mann täglich

in den festen Exkrementen	2,8 g
im Urin	10,9 „
also zusammen	13,7 g Stickstoff.

Nehmen wir für Männer, Frauen und Kinder durchschnittlich die Hälfte an, so würden dies 6,85 g pro Kopf sein. Die $1^3/_4$ Millionen Einwohner Berlins produzieren daher täglich zusammen etwa 11 897 500 g oder 23 975 Pfd. Stickstoff, d. i. etwa für 14 000 Mk. Nach H. Fleitmann giebt ein ausgewachsener Mann außerdem täglich ab:

	im Harn	in den festen Exkrementen g	zusammen g
Chlornatrium . . .	8,924	0,017	8,941
Chlorkalium . . .	0,751	—	0,751
Kali	2,482	0,546	3,028
Kalk	0,225	0,557	0,782
Magnesia	0,242	0,278	0,520
Eisenoxyd	0,005	0,054	0,059
Phosphorsäure .	1,760	0,807	2,567
Schwefelsäure . . .	0,386	0,029	0,415
Kieselsäure	0,069	0,038	0,107
in Summa Aschenbestandteile	14,844	2,326	17,170

Auch diese Stoffe repräsentieren einen nicht unbedeutenden Wert, da besonders die Phosphorsäure des Harnes in leicht assimilierbarer Form vorhanden ist.

Wie wir gesehen haben, werden dem Ackerboden durch die Düngung mit Stallmist, Latrine oder den aus letzterer gewonnenen konzentrierten Düngestoffen der Art nach sämtliche organische oder anorganische Stoffe zugeführt, die die Pflanze zur Ernährung braucht, nicht aber der Quantität nach, und diesen Mangel der Mistdüngung auszugleichen dienen die, in dem Hauptteile dieses Werkchens zu besprechenden, käuflichen Düngestoffe.

Es ist nun nicht nötig, dem Boden alljährlich sämtliche Stoffe wieder zuzuführen, die ihm durch den Verkauf von Getreide, Vieh ꝛc. entzogen worden sind, da die meisten derselben, wie z. B. die Kieselsäure, in unbegrenzter Menge im Boden vorhanden sind, oder, wie das Natron, nur in geringster Menge demselben entnommen werden. Diejenigen Stoffe, die dem Boden immer wieder zugeführt werden müssen, soll derselbe nicht mit der Zeit unfruchtbar werden, sind die in der Pflanze in größter, im Boden aber meist in geringster Menge vorhandenen Stoffe: Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, und diese sind es auch, die von den Düngerfabrikanten dem Landwirte in Form mehr oder weniger reiner Präparate geliefert werden. Bei einigen, sehr intensiven Kulturen, wie z. B. beim Anbau der Zuckerrübe, die den Boden stark in Anspruch nehmen, kann es außerdem noch nötig werden, demselben Kalk oder Magnesia einzuverleiben. Ersteres geschieht durch das Kalken, letzteres durch Düngung mit magnesiahaltigen Kalisalzen (s. diese).

Es tritt jetzt die schwierige Frage an uns heran, wann ist es geboten, die drei genannten Stoffe oder einen derselben zur Düngung zu benutzen und in letzterem Falle, welchen? Hierüber herrscht bei den meisten Landwirten noch viel Unklarheit und auch die Wissenschaft ist noch lange nicht im stande, dieselbe, auf den einzelnen Fall angewandt, mit absoluter Sicherheit zu beantworten. Ich will versuchen in folgendem die Prinzipien zu entwickeln, nach denen man, hinsichtlich der Düngung mit den genannten Stoffen, verfahren muß, um annähernd rationell zu wirtschaften.

Ich unterscheide dabei zwei Fälle, das in Frage stehende Ackerstück habe bisher in jeder Hinsicht genügende Ernteerträge gegeben und es komme nur also darauf an, dasselbe in dem Zustande zu erhalten, in dem es sich befindet, oder aber, das in Frage stehende Ackerstück sei in seinen Erträgen an einer Frucht oder im ganzen zurückgegangen, und soll wieder auf seinen alten oder auf einen höheren Kulturzustand gebracht werden. Von beiden Fragen ist die erste am leichtesten zu beantworten: man gebe dem Acker nach der Ernte die Stoffe zurück, die man ihm durch dieselbe entzogen hat, oder gebe ihm von der Bestellung die Stoffe, die ihm voraussichtlich in der nächsten Ernte entzogen werden.

Um diese Regel befolgen zu können, ist es nötig, daß der Landwirt über Ein- und Ausgang der Mineralstoffe seiner Ackerpläne genau Buch führe. Es ist dazu nicht nötig, zu wissen, wieviel Mineralstoffe überhaupt im Boden vorhanden sind, da man ja weiß, daß dieselben genügend sind.

Für diese Buchführung könnte man etwa das nachfolgende Schema benutzen:

Bezeichnung des Planes: (z. B. 20 Morgen in der Aue).*)

Jahr	Düngung und Ernte pro Morgen	Kali		Phosphorsäure		Stickstoff		Bemerkungen
		Pfunde pro Morgen						
1875	Herbstdüngung:							
	160 Ctr. Rindviehmist	64,0	64,0	25,6	25,6	54,4	69,9	
1876	Frühjahrsdüngung:							
	1 Ctr. Chilisalpeter	—	—	—	—	15,5		Der Roggen war etwas zurückgeblieben.
	Summa		+64,0		+25,6		+69,9	
	Ernte:							
	7½ Ctr. Roggen .	4,2	12,0	6,3	8,4	13,2	15,6	
	10 „ Stroh . .	7,8		2,1		2,4		
	Differenz		+52,0		+17,2		+54,3	
1877	Frühjahrsdüngung:							
	2 Ctr. Ammoniak-Superphosphat	—	—	18,0	18,0	18,0	33,5	
	1 Ctr. Chili	—	—	—	—	—		
	Summa		+52,0		+35,2		+87,8	
	Ernte:							
	200 Ctr. Zuckerrüben	78,0	110,5	16,0	22,5	32,0	47,0	Gegen Ende der Campagne faulten die Rüben.
	50 „ Blätter . .	32,5		6,5		15,0		
	Differenz		—58,5		+ 12,5		+40,8	
	Herbstdüngung:							
	1 Ctr. hochprozentig. Chlorkalium . .	61,0	61,5	—	—	—	—	Der Boden zeigte Mangel an kohlensaurem Kalk.
	25 Ctr. Scheideschlamm	0,5		—	3,7	—	3,0	
	Summa		+3,0		+16,4		+43,8	
1878	Ernte:							
	8 Ctr. Gerste . . .	3,6	15,8	6,1	8,6	12,2	18,4	
	13 „ Stroh . . .	12,2		2,5		6,2		
	Differenz		— 12,8		+7,8		+25,4	

Die in obiges Schema eingetragenen Zahlen besagen folgendes: „Im Herbste 1875 erhielt die in der Überschrift genannte Breite eine reichliche Stallmistdüngung, die den Nährstoffbestand des Bodens um 64 Pfd. Kali, 25,6 Pfd. Phosphorsäure und 54,4 Pfd. Stickstoff pro Morgen vermehrte. Der in diese Düngung gebaute Roggen erhielt im Frühjahre nur 1 Ztr. Chilisalpeter, da er etwas zurückgeblieben

*) Probe us einer wirklichen Buchführung.

war, der Stickstoffgehalt des Bodens wurde dadurch um 15,5 Pfd. pro Morgen vermehrt.

Durch die Roggenernte 1876 wurden dem Boden 12 Pfd. Kali, 8,4 Pfd. Phosphorsäure und 15,6 Pfd. Stickstoff wieder entnommen, so daß derselbe jetzt nur noch 52 Pfd. Kali, 17,2 Pfd. Phosphorsäure und 54,3 Pfd. Stickstoff pro Morgen mehr als ursprünglich enthält. Auf den Roggen werden Zuckerrüben gebaut, die im Frühjahre 2 Ztr. ammoniakalisches Superphosphat von 9 Proz. Phosphorsäure und 9 Proz. Stickstoff, außerdem aber 1 Ztr. Chilisalpeter pro Morgen erhalten. Der Stickstoffgehalt des Bodens wird dadurch auf 87,8 Pfd., der Phosphorsäuregehalt auf 35,2 Pfd. erhöht, während der Kaligehalt auf 52,0 Pfd. stehen bleibt.

Die Rübenernte 1877 war speziell auf diesem Plane eine außerordentlich reiche, nämlich 200 Ztr. Rüben und 50 Ztr. Blätter; dieselbe entzieht dem Boden 110,5 Pfd. Kali, 22,5 Pfd. Phosphorsäure und 47 Pfd. Stickstoff pro Morgen und verschiebt dadurch das Verhältnis der Nährstoffe so, daß jetzt der Kaligehalt auf 58,5 Pfd. unter den ursprünglichen gefallen ist, während die Phosphorsäure noch mit 12,7 Pfd. und der Stickstoff mit 40,8 Pfd. im Plus stehen.

Da durch das Sinken des Kaligehaltes der Boden unzweifelhaft ärmer geworden ist, als er nach der Ernte 1875 war (das Plus an Phosphorsäure und Stickstoff kann das Minus an Kali nie ausgleichen), so wird beim Umpflügen der Breite 1 Ztr. Chlorkalium à 61 Pfd. Kali mit untergebracht; außerdem werden 25 Ztr. Schlammpreßlinge pro Morgen aufgefahren, um die durch die Rüben dem Boden entzogene Magnesia zu ersetzen und denselben mit kohlensaurem Kalke zu versehen, den er nur in geringer Menge besaß.

Es stellt sich jetzt Kali auf + 3,0, Phosphorsäure auf + 16,4 und Stickstoff auf + 43,8.

Baut man nun, ohne weitere Düngung, 1878 Gerste, so werden dem Boden wiederum 15,8 Pfd. Kali, 8,6 Pfd. Phosphorsäure und 18,4 Pfd. Stickstoff entzogen, so daß er im Herbste 1878 auf — 12,8 Pfd. Kali, + 7,8 Pfd. Phosphorsäure und + 25,4 Pfd. Stickstoff steht.

Wird auf diesen Acker jetzt wieder Stallmist gefahren, so wird das Manko an Kali wieder ausgeglichen; da jedoch diese Zufuhr an Kali voraussichtlich für die nächste Rübenernte nicht ausreichen dürfte, so ist es rätlich, diesen Stoff schon jetzt in der nötigen Menge einzubringen. Würde sich eine Melassebrennerei in der Nähe des Landgutes befinden, zu dem der Acker gehört, so würde man das Kali vorteilhafter in Form von Schlempe auffahren.

Bucht man in dieser Weise jahraus jahrein jeden Zu- und Abgang von Pflanzennährstoffen, so ist man stets darüber unterrichtet, ob der Vorrat an Nährstoffen in dem betreffenden Ackerstücke konstant

geblieben ist oder in welcher Weise er sich vermehrt oder vermindert hat und kann dem entsprechend den Ankauf von Dünger regeln.

Zur Ausführung dieser Arbeit braucht der Landwirt jährlich nur wenige Stunden und erreicht dadurch, vorausgesetzt, daß er die Winke, die ihm seine Berechnung giebt, richtig befolgt, nicht nur, daß er seinen Ackerboden auf dem bisherigen Stande seiner Fruchtbarkeit erhält, er kann sogar mit Bestimmtheit voraussehen, daß derselbe reicher wird, daß also seine Ernteerträge sich nach und nach erhöhen.

In Folge der Bearbeitung des Bodens und des chemischen Einflusses der eingeführten Düngestoffe nämlich werden, wie oben schon ausgeführt, die in unlöslichem Zustande befindlichen Mineralstoffe langsam aufgeschlossen, löslich gemacht, also — für die Pflanze — neu geschaffen; es gilt dies allerdings nur für Kali und Phosphorsäure, doch haben wir oben (S. 10) schon gesehen, daß sich auch der Stickstoff des Bodens durch Zufluß aus der Luft nach und nach vermehren muß.

Zur Berechnung der in obiges Schema eingetragenen Mineralstoffmengen sind Tabellen über den Gehalt der Düngestoffe und der Ernten an solchen nötig; von derartigen Tabellen sind verschiedene erschienen, die jedoch für den Landwirt sämtlich unbequem sind, weil sie sich über sämtliche in den Pflanzen befindlichen Mineralstoffe erstrecken. Für diesen haben nur Kali, Phosphorsäure und Stickstoff ein wirkliches praktisches Interesse, und füge ich daher an dieser Stelle Tabellen über diese Stoffe ausschließlich bei. Dieselben sind aus den im Lehrbuch der Landwirtschaft von Dr. Guido Krafft enthaltenen ausgezogen. Die in dem Hauptteile dieses Werkchens zu beschreibenden käuflichen Düngestoffe habe ich hier nicht aufgenommen, sondern am Schlusse jedes Abschnittes besonders zusammengestellt.

Ein Zentner Dünger	enthält Kali Pfd.	Phosphorsäure Pfd.	Stickstoff Pfd.
Pferdemist[1]) . . .	0,52	0,28	0,58
Rindviehmist[1]) . .	0,40	0,16	0,34
Schafmist[1]) . . .	0,67	0,23	0,83
Schweinemist[1]) . .	0,60	0,19	0,45
Gewöhnlicher Stallmist, frisch . . .	0,52	0,21	0,45
do. mäßig verrottet . . .	0,63	0,26	0,50
do. stark verrottet . . .	0,50	0,30	0,58
Mistjauche	0,49	0,01	0,15
Menschliche Exkremente	0,21	0,26	0,70
Scheideschlamm der Zuckerfabriken . .	0,02	0,15	0,12
Melasseschlempe . .	1,61	0,0013	0,404
Elutionslauge . .	2,29	—	0,48
Frischer Pferdeharn.	1,50	—	1,55
Rinderharn . . .	0,49	—	0,58
Schafharn	2,26	0,01	1,95
Schweineharn . . .	0,83	0,07	0,43

1 cbm = 1000 *l* flüssiger Dünger	enthält Kali Pfd.	Phosphorsäure Pfd.	Stickstoff Pfd.
Mistjauche	10,5	0,2	3,2
Melasseschlempe . .	33,5	0,03	8,4
Elutionslauge . .	48,1	—	10,1

Ein Zentner der Ernte	entzieht dem Boden Kali Pfd.	Phosphorsäure Pfd.	Stickstoff Pfd.
Weizen, Körner . .	0,53	0,79	2,08
„ Stroh . .	0,63	0,22	0,32
Roggen, Körner . .	0,56	0,84	1,76
„ Stroh . .	0,78	0,21	0,24
Gerste, Körner . .	0,45	0,77	1,52
„ Stroh . .	0,94	0,19	0,48
Hafer, Körner . .	0,44	0,62	1,92
„ Stroh . . .	0,89	0,19	0,40
Mais, Körner . .	0,37	0,59	1,60
„ Stroh . . .	0,96	0,53	0,48
Erbsen, Körner . .	0,98	0,86	3,58
„ Stroh . .	1,01	0,35	1,04
Raps, Körner . .	0,96	1,65	3,10
„ Stroh . . .	1,11	0,24	0,30
Leinsaat	1,00	1,35	3,20
rohe Flachsstengel .	0,94	0,40	?
Kartoffel, Knollen .	0,57	0,16	0,32
„ Kraut . .	0,43	0,16	0,49
Cichorien, Wurzel .	0,26	0,08	0,25
„ Kraut . .	0,43	0,10	0,35
Zuckerrüben . . .	0,39	0,08	0,16
„ Blätter	0,65	0,13	0,30
Futterrüben . . .	0,41	0,06	0,18
„ Blätter	0,41	0,08	0,30
Wiesen-Heu . . .	1,32	0,41	1,42
„ Gras . . .	0,46	0,15	0,50
Rotklee, Heu . . .	1,83	0,56	2,13
„ grün . . .	0,44	0,14	0,53
Luzerne, Heu . . .	1,53	0,55	2,30
„ grün . .	0,46	0,16	0,72
Futterroggen, grün .	0,63	0,24	0,43
Grünhafer	0,75	0,17	0,48
Grünmais	0,43	0,13	0,32
Tabaksblätter, trocken	4,09	0,66	?

Wie erfährt nun aber der Landwirt, dies ist der zweite Teil der vorliegenden Frage, in jedem einzelnen Falle, welche Art von künstlichen Düngern, oder welchen einzelnen Pflanzennährstoff er seinem Acker zuführen muß, um die Erträge, wenn sie zurückgegangen sind, wieder zu erhöhen, oder um dieselben überhaupt auf eine höhere Stufe zu bringen?

Man sollte meinen, durch die Bodenanalyse; der Chemiker muß

[1]) Mit Streu.

doch auf das genaueste bestimmen können, welcher Stoff dem Ackerboden zur reichlichen Ernährung fehlt; die Hoffnungen aber, die s. Z. Liebig auf die Bodenanalyse als Mittel zur Hebung der Landwirtschaft setzte, haben sich bisher nicht, oder nur in geringem Maße erfüllt. Es liegt dies daran, daß alle wichtigen Pflanzennährstoffe sich im Boden zum Teil in Formen vorfinden, in denen sie für die Pflanzenwurzeln sehr schwer aufnehmbar (löslich) sind und nur zum geringeren Teile in leicht aufnehmbarer Form. Die chemische Analyse kennt bisher kein Mittel, diese beiden Formen auch nur annähernd auseinander zu halten. Die einzigen Stoffe im Ackerboden, über die die Analyse zuverlässige Auskunft giebt, sind der kohlensaure Kalk und der Stickstoff. Ersterer muß in jedem gesunden Boden, am besten in Mengen, die 1% der Erde übersteigen, vorhanden sein, letzterer ist, immer einen normalen Boden vorausgesetzt, wenn nicht sofort, so doch in kurzer Frist für die Pflanzen aufnehmbar; und dabei besitzt die Chemie sogar noch die Mittel, die verschiedenen Verbindungen des im Boden befindlichen Stickstoffs, Salpetersäure, Ammoniak und organische Stickstoffverbindungen neben einander zu bestimmen.

Bei der Bestimmung des Kalis und der Phosphorsäure im Ackerboden hingegen läßt uns die Analyse ziemlich ratlos. Man kann mit Leichtigkeit und auf das Genaueste feststellen, welche Mengen dieser Stoffe in einer bestimmten Bodenprobe im Ganzen vorhanden sind, doch nützt diese Kenntnis für die landwirtschaftliche Praxis gar nichts, denn diese Mengen sind oft so erheblich, daß sie für Jahrhunderte ausreichen müßten, während die Praxis zeigt, daß man ohne Zufuhr von Phosphorsäure oder Kali nur ungenügende Ernten erzielt. Es ist dies ein Beweis dafür, daß nicht sämtliche Phosphorsäure, sämtliches Kali im Boden für die Pflanze so leicht aufnehmbar ist, wie dies für ein gutes Gedeihen derselben nötig ist. Es sind ja verschiedene Vorschläge gemacht, nach denen man möglichst nur die wirklich aufnehmbaren Stoffe zu gewinnen hoffte; der eine schlägt vor, die Erde mit sehr verdünnter Salpetersäure kalt zu extrahieren, der andere kocht mit 10prozentiger Salzsäure u. s. w.; wendet man diese verschiedenen Methoden auf dieselbe Erdprobe an, so erhält man grundverschiedene Resultate, ist also nicht klüger wie zuvor. Nur für kohlensauren Kalk und für Stickstoff ist also, wie schon gesagt, die Bodenanalyse direkt für den Landwirt verwertbar, und es ist daher nicht überflüssig, wenn ich nachstehend die Vorschrift für die richtige Entnahme der Bodenprobe, wie sie Grouven im III. Bericht der Versuchsstation Salzmünde giebt, mitteile. Ohne richtige Probenahme würde die Ackeranalyse wertlos sein. Daß man die Proben nur von Ackerbreiten nimmt, die schon jahrelang ein zusammengehöriges Ganzes bilden, und daß man abnorme Stellen, Moorlöcher, kiesige Stellen und dergleichen dabei überspringt, bedarf kaum der Erwähnung.

Die Grouven'sche Vorschrift lautet nicht wörtlich, aber dem Sinne nach:

„Stellt nachstehende Figur 1 das zu bemusternde Ackerstück vor, so schreitet man dasselbe der Länge und Breite nach ab und teilt die Seiten in Abstände von 25—50 Schritten ein. Man gräbt dann in der Ecke a ein Loch von etwa 12 Zoll im Quadrat und 12—15 Zoll Tiefe, glättet die eine Wand mit dem Spaten und sticht dann von derselben eine Platte von etwa 1 Zoll Dicke bis auf den Grund des Loches ab. Die Erde thut man in eine Karre und wiederholt die Operation bei a^1, a^2 2c., in Abständen von 25—50 Schritten über die ganze Länge des Planes. Nun fängt man bei b, welches sich 25—50 Schritte seitwärts von a befindet, wieder von vorn an und so fort, bis man einen Haufen Erde besitzt, der von möglichst vielen Stellen des Ackers genommen ist. Dieser wird auf der Tenne durch ein Sandsieb geworfen und alsdann verkleinert, indem man ihn bei Seite schaufelt und jedesmal die fünfte Schaufel auf einen besonderen Haufen wirft. Ist dieser noch zu groß, so wird letztere Operation wiederholt, bis man die Erde auf etwa 1 Zentner reduziert hat. Diese mit Bezeichnung versehene Probe erhält der Chemiker zur Untersuchung.

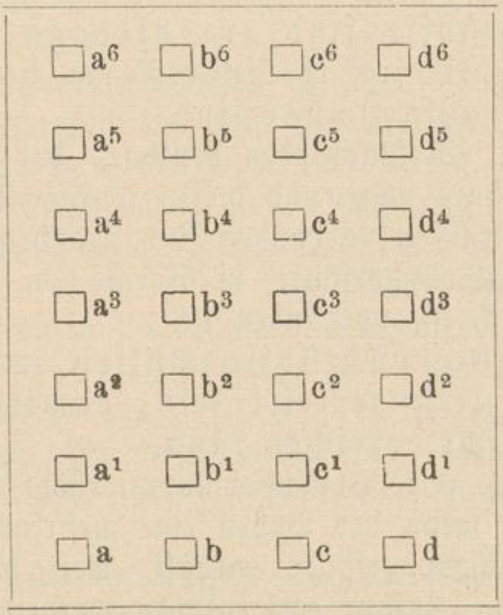


Fig. 1.

Das wichtigste Mittel für den Landwirt, zu erkennen, welche Nährstoffe seinem Boden fehlen, wird, neben der oben besprochenen Buchführung über die Pflanzennährstoffe, immer eigene Beobachtung seines Ackers und Prüfung desselben durch Versuche sein. Enthält ein Boden ungenügende Mengen von Phosphorsäure, so wird eine Düngung mit diesem Stoffe Erfolg haben, enthält er zu wenig Stickstoff, so wird eine Gabe von Chilisalpeter die Pflanzen auf demselben zu gutem Gedeihen bringen. Will man also erfahren, welcher Stoff

einem bestimmten Ackerplane am nötigsten ist, so schneidet man aus demselben Parzellen heraus, die man mit den verschiedenen Pflanzennährstoffen düngt und deren Ernteertrag man wiegt. Der Stoff, welcher den höchsten Ertrag gab, war in nicht genügender Menge vorhanden.

Die unumstößlichen Regeln für die Anwendung konzentrierter Düngestoffe, die jeder Landwirt bei Feldversuchen bedenken muß, sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Kein Mineralstoff, wenigstens von den für uns in Betracht kommenden, kann den anderen in der Ernährung der Pflanze ersetzen.

Es mag z. B. für 1000 Getreideernten genügende Kieselsäure im Boden vorhanden sein, so erhält man doch keine genügende Ernte, wenn es an Phosphorsäure mangelt.

2. Es muß stets derjenige Stoff dem Boden zugeführt werden, den er im Verhältnis zum Verbrauche in geringster Menge enthält.

Enthält ein Boden z. B. Kali für 50 Rübenernten, dagegen Phosphorsäure nur für fünf Ernten, beide Stoffe in gleich aufnehmbarer Form, so ist eine Zufuhr der letzteren unbedingt angezeigt und umgekehrt.

3. Die Nährstoffe sind nur alsdann als vorhanden zu betrachten, wenn sie sich in einer Form befinden, in der sie für die Pflanzen aufnehmbar sind.

Es wäre z. B. ein Ackerboden denkbar, der ganz außerordentlich reich an Phosphorsäure wäre und dessen sonstige Bestandteile ebenfalls in normalen Verhältnissen vorhanden sind, trotzdem trägt derselbe keine Ernten, weil die Phosphorsäure in Form von Apatit, der für die Pflanzen unauflöslich ist, vorhanden ist.

4. Die Pflanzennährstoffe müssen im Boden möglichst gleichmäßig und fein verteilt sein, damit die Pflanze dieselben überall leicht erreichen kann.

Eine Düngung mit Phosphorsäure erhöht z. B. fast stets die Ernteerträge, selbst wenn der Boden eine mehrfache Ernte an für die Pflanze löslicher Phosphorsäure enthält, weil die Ungleichheiten im Boden durch die neue Zufuhr ausgeglichen werden.

5. Es muß stets die **mehrfache** Menge der in der jedesmaligen Ernte dem Boden zu entziehenden Pflanzennährstoffe vorhanden sein.

Wenn eine Zuckerrübenernte dem Morgen Land z. B. 47 Pfund Stickstoff entnimmt, so genügt es nicht, daß bei der Aussaat gerade diese 47 Pfund im Morgen enthalten sind, weil es für die Wurzeln der Rüben unmöglich ist, jedes kleinste Teilchen des Ackers aufzusuchen und demselben seinen Stickstoff zu entnehmen.

Die Düngerfabrikation.

Die Düngerfabrikation, wie sie jetzt allgemein betrieben wird, beschäftigt sich mit der Herstellung mehr oder weniger reiner, chemischer Präparate, welche Pflanzennährstoffe enthalten. Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, sind es nur wenige Stoffe, die dem Boden in jeder Ernte in bedeutender Menge entzogen werden und die daher immer wieder ersetzt werden müssen, Phosphorsäure, Stickstoff und Kali; und so beschränkt sich auch die von uns zu besprechende Industrie nur auf diese drei Stoffe.

In früheren Jahren, als die Lehren der Agrikulturchemie zuerst anfingen, in den Köpfen der Landwirte Boden zu gewinnen, lieferte England besonders eine Reihe von Spezialdüngern, die in allen Einzelheiten analog den Pflanzenaschen zusammengesetzt sein sollten; man hatte Weizendünger, Rübendünger, Kartoffeldünger ꝛc., ja sogar Samendünger und Strohdünger.

Diese Art der Düngerfabrikation ist jetzt untergegangen, einesteils, weil die fraglichen Düngersorten, will man sie wirklich richtig darstellen, viele Mühe und Kosten machen und daher zu teuer werden, anderenteils, weil die chemische Untersuchung derselben, und daher die Kontrolle sehr umständlich und schwierig ist. Die Konsumenten waren daher vom ersten Augenblicke der Einführung dieser Präparate an den größten Betrügereien ausgesetzt.

Bei den jetzt gebräuchlichen Düngestoffen fallen diese Übelstände weg, besonders der letztere, da die chemischen Untersuchungsmethoden für diese leicht und sicher auszuführen sind und ein bestimmtes Urteil über den Wert des fraglichen Materials ermöglichen.

Nach ihrem Gehalte an wesentlichen Bestandteilen bringen wir die künstlichen, besser gesagt konzentrierten Düngematerialien in vier große Abtheilungen; wir teilen sie ein in

1. Wesentlich phosphorsäurehaltige Dünger,
2. Wesentlich stickstoffhaltige Dünger,
3. Stickstoff- und phosphorsäurehaltige Dünger und
4. Kalisalze.

I. Abschnitt.

Die Phosphorsäuredünger.

Bei seinen Versuchen aus menschlichem Harne Gold herzustellen, entdeckte um das Jahr 1669 ein bankrotter Kaufmann Brandt in Hamburg einen für die damalige gelehrte Welt im höchsten Grade interessanten Körper, einen Phosphorus (Lichtträger), d. i. einen Stoff, der im Dunkeln ohne Verbrennung (nach damaliger Erkenntnis) leuchtet. Alle bis dahin bekannten Phosphore, und das war eine ganze Reihe, erhielten ihre Leuchtkraft erst durch Bestrahlung im Sonnenlichte, verloren dieselbe auch bald wieder*); der neue entdeckte Körper dagegen leuchtete von selbst und behielt auch seine Kraft, so daß er bald vorzugsweise Phosphor genannt wurde; es ist derselbe, den auch wir unter diesem Namen kennen. Seit seiner Entdeckung war er der Gegenstand der eifrigsten Studien. Trotzdem Brandt sein Verfahren geheim hielt, erfand doch bald darauf der Berliner Chemiker Kunckel dasselbe zum zweitenmal. 1688 wurde derselbe Körper von Albinus aus Senfsamen und aus Kresse dargestellt.

So fand man den Phosphor zuerst in den beiden Reichen der organischen Welt, ohne den Zusammenhang seines Vorkommens daselbst mit der anorganischen Natur auch nur zu ahnen; nach den damaligen kosmischen Anschauungen mußte man sogar annehmen, daß derselbe durch den Einfluß geheimnisvoller Lebenskräfte aus anderen Stoffen oder aus nichts sich erst bilde. Der scharfe Unterschied zwischen den chemischen Elementen, der uns zu einer klaren Vorstellung, zu sicherer

*) Einer der damaligen Phosphore, der sog. bononische Leuchtstein, besteht aus Schwefelbarium, hat also mit dem, was wir jetzt Phosphor nennen, nichts zu thun. In neuerer Zeit hat man noch eine lange Reihe solcher Stoffe gefunden, die nach Belichtung von selbst leuchten.

Gewißheit geworden ist, existierte für die Chemiker damaliger Zeit noch nicht.

Merkwürdig aber ist es, daß man den freien Phosphor, während mehr als 70 Jahren darstellte und studierte, ohne seine Verbindung mit Sauerstoff, die Phosphorsäure, zu kennen, aus der man ihn gewann und in die er so leicht wieder übergeht.

Erst im Jahre 1743 wurde dieselbe von Marggraf entdeckt und als selbständige Säure erkannt, die beim Glühen mit verbrennlichen Substanzen wieder Phosphor giebt.

In den Knochen wurde diese Säure von dem schwedischen Chemiker Gahn 1769 gefunden, und bald darauf lehrte auch sein Landsmann Scheele ein Verfahren, den Phosphor aus Knochen zu gewinnen, welches im Wesentlichen noch jetzt im Gebrauch ist.

Zu allerletzt, d. h. zehn Jahre nach der Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen und mehr als hundert Jahre nach der ersten Darstellung des Phosphors wurde endlich dieser Stoff auch (von Gahn) im Mineralreiche aufgefunden und zwar im Buntbleierze (phosphorsaures Bleioxyd). Bald darauf wurde der Phosphorsäuregehalt des Apatits, jenes schönen Minerals, welches in Massen in der anorganischen Natur vorkommt, und dessen Zusammensetzung der des erdigen Bestandteiles der Knochen gleich ist, von Vauquelin und Klaproth erkannt. Das sind in wenigen Worten die wesentlichsten historischen Momente, die ersten Entdeckungen des Phosphors und seiner Säure in den drei Reichen der Natur betreffend. Seitdem haben die Chemiker fort und fort geforscht, haben diesen Körper überall gesucht und, je mehr sich die analytischen Methoden verfeinerten, auch mehr und mehr gefunden. Das Vorkommen im Urin und in den Knochen ließ ihn n allen Säften und Organen des menschlichen und tierischen Körpers vermuten und bald wurde er auch in allen denselben nachgewiesen.

In jeder Pflanze und in jedem Teile derselben fand man ihn, wie man aus der Aschentabelle der Einleitung sieht. Daß der tierische Phosphor aus dem Pflanzenreiche stammen müsse, konnte daher nicht lange zweifelhaft bleiben. Doch, woher erhalten die Pflanzen ihren Gehalt an diesem Stoffe? Die Antwort auf diese Frage wurde lange vergeblich gesucht. Selbst in den ersten Dezennien unseres Jahrhunders, als schon bedeutende Forscher, wie Saussure, aus rein logischen Gründen den Ursprung der Phosphorsäure im Boden suchten, wurde noch die Lehre der Umbildung derselben aus anderen Substanzen von den Koryphäen der Landwirtschaft als unumstößlich anerkannt, denn im Ackerboden fand man sehr wenig davon, und was man fand, konnte man leicht aus der Menge, die im Dünger hinzugebracht wurde, herleiten. Erst schärfere analytische Methoden gaben höhere Zahlen. Es würde ermüden, wollte ich hier alle die neueren Bodenanalysen bezüglich der Phosphorsäure citieren; ich erwähne nur, daß man in dem

so fruchtbaren Tscherno Sem in Südrußland, wo man jahraus jahrein ohne Düngung die höchsten Weizenernten erzielt, 0,6 Proz., in dem unfruchtbaren Boden der Lüneburger Heide nur 0,02 Proz., in einem Acker mittlerer Güte 0,1 Proz. Phosphorsäure findet.

An sich betrachtet, sind diese Zahlen sehr klein, rechnet man dieselben jedoch auf eine bestimmte Ackerfläche um, so fallen dieselben bedeutend mehr ins Gewicht. Nimmt man den Hektar Ackerland also 10000 □m mit einer Tiefe von nur 0,2 m an, so würde diese ganze Erdmasse etwa 5000000. Ko wiegen und bei 0,6% Gehalt 30000 Ko Phosphorsäure enthalten

Da der Ackerboden aus Gebirgsarten entstanden ist, so lag es nahe, auch diese auf Phosphorsäure zu untersuchen, und so ergab sich die merkwürdige Thatsache, daß sie fast alle einen geringen Gehalt derselben zeigen. Die geistreichste Methode, dies zu erweisen, rührt von Forchhammer in Kopenhagen her. Derselbe schmolz die gepulverten Mineralien mit Kochsalz, löste den Kochsalzkuchen in Wasser auf und behielt einen Rückstand von phosphorsaurem Kalke, in Zusammensetzung, Kristallform 2c. genau dem Apatit entsprechend. Auch Stöckhardt hat vielfach Phosphorsäure in Mineralien nachgewiesen, die man sonst für frei davon hielt. Die Zahlen, die in seinem Laboratorium gefunden wurden sind:

Feldspat von Rochsburg	1,70	Proz.
Gneiß von Gerbisdorf	0,78	„
Granulit aus Penig	0,63	„
Granit aus Hellsdorf	0,58	„
Granitsand aus Burgstädt . . .	0,68	„
Basalt des Landsberges bei Tharandt	1,10	„
Melaphyr des Plauenschen Grundes	0,38	„
Syenit daselbst	0,18	„
Gneiß von Tharandt	0,25	„
Felsit daselbst	0,21	„
Thonschiefer	0,76	„
Thonsteinporphyr	0,43	„
Kalkstein von Schweinsdorf . .	0,51	„

Die Allgegenwart der Phosphorsäure im Boden erklärt sich daraus in einfacher Weise.

Zum Verständnis der Phosphorsäuredünger resp. ihrer Fabrikation ist es nötig, daß wir zunächst die rein chemischen Verhältnisse des Phosphors und seiner wichstigen Verbindung, der Phosphorsäure, näher besprechen. Die große Zahl der sonstigen Verbindungen des ersteren hat für uns kein Interesse, dieselben brauchen daher gar nicht erwähnt zu werden.

Der **Phosphor** ist, nach Scheele's Methode, nämlich durch Destillation von saurem phosphorsaurem Kalke (s. diesen) mit Kohle

dargestellt, ein farbloser oder schwach gelblicher, durchscheinender Körper, der im Handel meist in Stangen gegossen vorkommt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er wie Wachs biegsam, in der Kälte spröde. Sein spezifisches Gewicht ist 1,82—1,84. In Wasser und Weingeist ist er unlöslich, dagegen leichtlöslich in ätherischen und fetten Ölen, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Aus den flüchtigen Lösungsmitteln scheidet er sich beim Verdunsten (beim Luftabschluß, am besten unter Wasser) in Krystallen ab.

Er schmilzt bei 44,2° C. zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit. Durch rasche Abkühlung des geschmolzenen Phosphors verwandelt er sich in eine schwarze, metallartige, bei weiterem Erhitzen des geschmolzenen Phosphors auf 250—260° in eine rote Modifikation, die bei 280° wieder in die gewöynliche zurückgeht. Bei 290° verdampft er. Der (gewöhnliche) Phosphor hat starke Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, er verbrennt daher schon bei geringer Erhitzung in atmosphärischer Luft zu wasserfreier Phosphorsäure. Schon durch die Reibung des Messers beim Zerschneiden desselben wird soviel Wärme erzeugt, daß er sich entzündet, daher muß man diese Operation stets unter Wasser vornehmen. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich derselbe, wenn auch nicht immer unter Feuererscheinung. Diese langsame Verbrennung wird als die Ursache seines Leuchtens im Dunkeln angesehen.

Wie der freie Sauerstoff, so wirkt vielfach auch der chemisch gebundene oxydierend auf den Phosphor. Wasser, bekanntlich eine Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff, die sehr beständig ist, wird, wenn auch langsam, durch denselben zersetzt. Es bildet sich phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff. Rascher geht dieser Prozeß vor sich, wenn das Wasser durch Kali, Natron oder Kalk ätzend gemacht wird. Salpetersäure wirkt heftig oxydierend auf Phosphor; es bildet sich im Wesentlichen Phosphorsäure.

Phosphor und seine meisten Verbindungen sind heftige Gifte.

Das Gewicht eines Atoms Phosphor ist 31, wenn das eines Atoms Wasserstoff = 1 ist. Das chemische Zeichen für ein Atom Phosphor ist P (siehe die Atomgewichts-Tabelle am Schlusse).

Seiner großen Neigung zu Sauerstoff wegen kann der Phosphor nirgends unverbunden in der Natur vorkommen; man findet ihn stets nur als Phosphorsäure in Verbindung mit Basen.

Phosphorsäureanhydrit (wasserfreie Phosphorsäure). Wie wir schon oben andeuteten, entsteht beim Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft das Anhydrit der Phosphorsäure, jedoch nur, sobald die Luft im Überschusse vorhanden und trocken ist. Da Phosphor im stande ist, mehrere Oxydationsstufen zu bilden, d. h. sich in

mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu verbinden, so kann bei ungenügendem Luftzutritte eine andere, als die genannte Verbindung entstehen.

Die letztere enthält auf zwei Atome Phosphor fünf Atome Sauerstoff (Atomgewicht des Sauerstoffes = 16, Zeichen O), oder auf 62 Gewichtsteile Phosphor 80 Gewichtsteile Sauerstoff. Ihre chemische Formel ist daher P_2O_5. Sie bildet einen zarten Schnee, der an feuchter Luft zerfließt. Durch Trocknen der zerflossenen Masse erhält man nicht wieder Anhydrit, sondern eine andere Verbindung, die sogen. Metaphosphorsäure.

Die in der Natur an Basen gebunden vorkommende Phosphorsäure, die gewöhnliche (zum Unterschiede von der Pyro- und Metaphosphorsäure), ist eine dreibasische Säure, d. h. sie bildet mit Basen drei Reihen von Salzen, die auf ein Molekül der Säure ein, zwei oder drei Atome Metall enthalten.

Die reine Säure kann man in durchsichtigen Prismen krystallisiert erhalten; sie kommt meist als syrupartige Lösung in den Handel, die rein sauer schmeckt und nicht giftig ist.

Die Säure giebt weder mit Chlorbariumlösung, noch mit Eisenchlorid, Silberlösung oder Eiweiß Niederschläge. Dagegen erhält man nach vorsichtigem Zusatze von Ammoniak mit Chlorbarium einen weißen, mit Eisenchlorid einen bräunlichen, mit Silberlösung einen dottergelben Niederschlag.

Der Niederschlag mit Chlorbarium löst sich in Essigsäure wieder auf, ebenso der Silberniederschlag, nicht aber der mit Eisenchlorid. Letzterer dagegen löst sich im Fällungsmittel.

Ein sehr charakteristisches Kennzeichen der Phosphorsäure ist der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, den sie mit einer Mischung von Salmiak, Ammoniak, Chlormagnesium und Wasser giebt. Der Niederschlag ist weiß und krystallinisch. Wer denselben einmal gesehen hat, wird ihn kaum jemals mit einem anderen verwechseln.

Spuren von Phosphorsäure findet mau mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure. Beim Erhitzen der vermischten Lösungen scheidet sich eine schön gelbe Verbindung aus oder die Lösung wird wenigstens tief gelb.

Die chemische Formel der Phosphorsäure ist PO_4H_3.

Die Pyrophosphorsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet also zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Sie entsteht unter Wasserverlust durch Erhitzen der vorigen auf 417° C. oder durch Glühen bestimmter Salze derselben.

Ihre chemische Formel ist $P_2O_7H_4$.

Sie giebt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Chlorbarium oder Silberlösung, nicht mit Eiweiß, weiße Niederschläge.

Bei Rotglühhitze geht sie unter Wasserverlust über in die

Metaphosphorsäure. Diese ist eine einbasische Säure, bildet also nur eine einzige Art von Salzen. Es ist dieselbe Verbindung, die sich durch Auflösen des Phosphorsäureanhydrits in Wasser bildet. Ihre chemische Formel ist PO_3H. Bei längerem Stehen in wässriger Lösung geht sie, ebenso wie die Pyrophosphorsäure, in gewöhnliche über; rascher geht dieser Prozeß beim Kochen vor sich.

Sie giebt mit Chlorbarium, Silberlösung und Eiweiß weiße Niederschläge.

Für die Düngerfabrikation ist nur die zuerst besprochene Modifikation der Phosphorsäure, die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, von Wichtigkeit; die Pyrophosphorsäure kann jedoch zuweilen in Phosphaten vorkommen, welche, um ihre Zerkleinerung zu erleichtern, geglüht worden sind. Meins Wissens sind bisher noch keine Versuche darüber angestellt worden, ob die Pyrophosphorsäure zur Ernährung der Pflanzen dienen kann.

Die Salze der dreibasischen Phosphorsäure, soweit sie für die Düngerfabrikation von Wichtigkeit sind, sind folgende:

1. Die Salze der Alkalimetalle:

Wie oben erwähnt wurde, existieren von der gewöhnlichen Phosphorsäure drei Reihen von Salzen, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt sind. Wir bezeichnen dieselben als saure, halbsaure und basische*) Phosphate der betreffenden Metalle. Bedeutet M ein einbasisches Metall, so würde daher die Formel

für die sauren Salze PO_4MH_2
für die halbsauren PO_4M_2H
für die basischen PO_4M_3 sein.

Basisches Kaliumphosphat wird erhalten durch Glühen eines der folgenden Kaliumsalze mit kohlensaurem Kali; ebenso erhält man das basische Natriumsalz aus halbsaurem Natriumphosphat und kohlensaurem Natron. Beide Salze sind sehr unbeständig; sie ziehen aus der Luft Kohlensäure an und bestehen dann aus halbsaurem Phosphat und kohlensaurem Alkali. Sie lösen sich in Wasser; ihre Lösungen färben rotes Lakmuspapier entschieden blau. Formel PO_4K_3 und PO_4Na_3.

Das basische Ammoniumphosphat (Formel $PO_4(NH_4)_3$) ist ebenso unhaltbar wie die vorigen. Es entsteht als schwer lösliches

*) Man müßte eigentlich das letzte dieser Salze „neutral" nennen, da sowohl die Säure mit der Basis, als auch die Basis mit der Säure vollständig gesättigt ist; chemisch betrachtet gleichen sich beide aus. Da man jedoch gewöhnlich unter neutralen Verbindungen solche versteht, die weder sauer, noch alkalisch reagieren, also weder blaues Lakmuspapier rot, noch rotes blau färben, und da obige Salze entschieden basische Reaktion zeigen, so habe ich den alten Ausdruck beibehalten.

Salz beim Vermischen von syrupartiger Phosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak. Seine wässrige Lösung verliert beim Stehen an der Luft ein Drittel seines Ammoniaks und wird zu halbsaurem Salze; in der Kochhitze geht noch ein zweites Drittel weg, so daß saures Phosphat entsteht.

Das halbsaure Natriumphosphat, gewöhnliches phosphorsaures Natron des Handels (Formel: $PO_4 Na_2 H + 12H_2 O$) ist im Harn enthalten. Bildet große klare Kristalle, die aber durch Wasserverlust an der Luft trübe werden. Wird durch Glühhitze in Pyrophosphat verwandelt, indem Wasser entweicht. Im Großen wird es erhalten durch Sättigen von roher Phosphorsäure mit Soda bis zur alkalischen Reaktion, und Kristallisation.

Halbsaures Ammonium-Natriumphosphat, Phosphorsalz, Sal microcosmicum (Formel $PO_4.Na.NH_4.H+4H_2O$). Entsteht durch Auflösen von Chlorammonium in einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron. Verwandelt sich in der Glühhitze in Natriummetaphosphat ($PO_3 Na$) unter Verlust von Ammoniak und Wasser. Dieses Salz setzt sich beim Faulen des menschlichen Harnes ab. Es bildet große wasserhelle Säulen und kommt in dieser Form als Stercorit im Guano vor. Die Lösung verliert beim Stehen Ammoniak.

Halbsaures Ammoniumphosphat ($PO_4.(NH_4)_2.H$) findet sich ebenfalls im Peru-Guano. Es entsteht aus dem neutralen Salze durch Ammoniakverlust. Reagiert auf Lakmuspapier, wie alle halbsauren löslichen Phosphate, alkalisch.

Die sauren Salze von Kalium, Natrium und Ammonium sind noch leichter in Wasser löslich, wie die vorhergehenden. Ihre Lösungen färben blaues Lakmuspapier rot.

Das Kaliumphosphat ist für uns in den letzten Jahren dadurch interessanter geworden, daß es in unreiner Form auf dem Düngermarkte erschienen ist. Wir werden auf diese Düngerart bei Besprechung der Kalisalze zurückkommen.

2. Die Salze des Calciums (Kalksalze).

Basisches Kalkphosphat, basisch phosphorsaurer Kalk, (Formel $P_2O_8Ca_3$) bildet die Hauptmasse der unverbrennlichen Knochensubstanz, der Phosphorite, des Apatits und vieler Guanoarten. Geglüht oder in Form von Apatit ist es in Wasser fast unlöslich, löslicher in Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist. Man findet es daher auch in allen Quellwassern, wenn auch nur in Spuren. In Salpeter- und Salzsäure löst es sich klar auf unter Bildung von saurem Phosphat und salpetersaurem Kalk oder Chlorcalcium; es werden ihm dabei $^2/_3$ seines Kalkgehaltes entzogen. Schwefelsäure vermag ihm noch mehr zu entziehen, so daß sich Gips und freie Phosphorsäure bilden. Aus seinen sauren Lösungen wird es durch überschüssiges Kalkwasser als feines, weißes Pulver gefällt, welches in Wasser, besonders wenn das-

selbe schwefelsaures Kali, Kochsalz, Salpeter, Ammoniaksalze oder Kohlensäure enthält, nicht unbedeutend löslich ist.

Halbsaures Kalkphosphat ($PO_4CaH+2H_2O$) entsteht durch Vermischen von Chlorcalciumlösung mit halbsaurem Natriumphosphat oder durch Zersetzung des basischen mit dem sauren Kalkphosphate. Es ist zwar immer noch sehr schwer löslich in Wasser, jedoch bedeutend leichter als die vorige Verbindung. Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, besonders beim Knochen, kristallinisch aus.

Saures Calciumphosphat ($P_2O_8CaH_4+H_2O$) ist in den als Superphosphate bekannten Düngern enthalten. Es bildet sich, wie wir schon erwähnt haben, durch Auflösen des basischen Phosphates in Salz- oder Salpetersäure und kann aus diesen Auflösungen durch Abdampfen in Kristallschuppen erhalten werden, die nach neuerer Untersuchung nicht an der Luft zerfließen. Es löst sich leicht in Wasser, seine Lösung reagirt und schmeckt rein sauer. Mit Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung entsteht in derselben ein dicker, weißer Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst. Giebt beim Glühen unlösliches Metaphosphat als glasige Masse.*)

3. Die Salze des Magnesiums (Magnesiasalze).

Basisches Magnesiumphosphat ($(PO_4)_2Mg_3$) findet sich in geringer Menge in den Pflanzensamen. Es ist in Säuren leicht löslich. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Halbsaures Magnesiumphosphat findet sich in manchen Guanosorten und in geringer Menge in den Knochen.

Saures Magnesiumphosphat ist eine sehr leicht lösliche Verbindung ähnlich der entsprechenden Kalkverbindung.

Ammonium-Magnesiumphosphat, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ($PO_4.NH_4.Mg+6H_2O$). Fällt aus Lösungen aus, in denen Phosphorsäure, Magnesiasalze und Ammoniak zusammentreffen, und ist daher ein Erkennungsmittel sowohl für Phosphorsäure als auch für Magnesia. Es ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser schwer, in Ammoniakwasser fast ganz unlöslich ist. Beim Glühen hinterläßt es Pyrophosphat.

Diese interessante Verbindung wurde nach dem Brande von Hamburg bei Aufgrabung des Grundes für die Nikolaikirche in großen wasserklaren Kristallen als Mineral gefunden, von Ulex beschrieben und Struvit genannt. An jener Stelle waren die Flüssigkeiten einer Kloake in ein verschüttetes Torfmoor gedrungen. Da in dem Moor viele Ammoniumsalze sich befanden, hatte die phosphorsaure Magnesia des Urins genügende Gelegenheit, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu

*) Eine vierte (vierbasische) Kalkverbindung der Phosphorsäure s. unter Thomasschlacke.

bilden, die in den im Überschusse vorhandenen Ammoniumsalzen längere Zeit gelöst bleiben konnte. So konnten durch langsame Ausscheidung die oft wallnußgroßen Kristalle entstehen.

Dasselbe Salz findet sich auch in manchen Guanosorten, allerdings in bedeutend kleineren Kristallen. Die Bildung desselben ist analog der aus faulendem Urin: phosphorsaure Magnesia ist vorhanden, Ammoniak bildet sich aus den faulenden stickstoffhaltigen Substanzen des Guanos.

4. Die Eisenoxydsalze.

Basische Eisenoxydphosphate finden sich in Menge in der Natur, ihre Zusammensetzung ist jedoch stets sehr schwankend. Überall, wo in der Bodenfeuchtigkeit gelöste Phosphate mit Eisenoxyd zusammentreffen, ist zu ihrer Bildung Gelegenheit gegeben; ein Beispiel davon ist der Raseneisenstein, ein sehr reichlich mit Phosphorsäure (bis 10 pCt.) beladenes Eisenoxyd. In der Ackererde, die ja stets Eisenoxyd enthält, findet sich wahrscheinlich ein großer Teil der Phosphorsäure an dasselbe gebunden.

Auch die Blaueisenerde, phosphorsaures Eisenoxydul, ist das Resultat eines ähnlichen Prozesses. Das auf dieselbe Weise, wie im Raseneisenerz, entstandene Eisenoxydphosphat ist nur noch durch verwesende organische Substanzen zu Oxydulphosphat reduziert. In manchen (moorigen) Gegenden findet man dieses Mineral in großen Massen. Es wird daselbst zur Veredelung des Bodens benutzt. Der Blaueisenerde ähnlich zusammengesetzt, aber kristalisiert, ist der (ebenfalls blaue) Viviant.

Künstlich entsteht ein basisches Phosphat beim Vermischen von Eisenchlorid mit überschüssigem Natriumphosphat, dasselbe ist gelblich und wird beim Erhitzen braun. Man erhält auf diese Weise nie eine reine, nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Verbindung.

Das reine basische Phosphat erhält man, nach meiner Vorschrift, aus dem vorhergehenden, durch Befeuchten mit reiner syrupartiger Phosphorsäure und Auswaschen mit vielem Wasser. Dieses Präparat bleibt beim Glühen weiß. Es ist in Salzsäure, Eisenchlorid und essigsaurem Eisenoxyd löslich, nicht aber in Essigsäure.

Saures Eisenoxydphosphat habe ich dargestellt durch Auflösen von frischgefälltem, lufttrocken gemachtem, basischem Phosphat in reiner, syrupartiger Phosphorsäure.*) Die Lösung ist, das Wasser abgerechnet, genau nach Vorschrift dargestellt, analog allen anderen sauren Phosphaten zusammengesetzt; sie ist rosenrot und zersetzt sich durch vieles Wasser vollständig in freie Phosphorsäure und basisches Phosphat. Auch durch Erhitzen bilden sich Abscheidungen. Weinsteinsäure, Citronensäure und andere nicht flüchtige organische Säuren verhindern diese Fällungen, unorganische Säuren haben diese Wirkung nur unvollständig.

*) Fresenius, Zeitschrift, 1873.

5. Die Thonerdephosphate.

Dieselben verhalten sich im allgemeinen ganz wie die Eisenoxydphosphate. Ein strahlig kristallisiertes Mineral, der Wawellit, ist phosphorsaure Thonerde. Auch das Redondaphosphat, welches ein bedeutendes Lager bildet, besteht vorzugsweise aus dieser Verbindung.

Die oeben beschriebenen Phosphate kommen allesamt in den verschiedenen natürlichen oder künstlich erzeugten Phosphorsäuredüngern vor. Die meisten derselben, wie die Alkali- (und Ammonium-) Phosphate, sind zwar stets nur in geringen Mengen vertreten, doch ist gerade ihnen eine hohe Bedeutung für die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden und im Organismus nicht abzusprechen.

Die einzigen Phosphate jedoch, die in Masse auftreten und die daher der Düngerhandel fast ausschließlich in Rechnung zieht, sind die Kalkphosphate.

Basische Kalkphosphate finden sich, mehr oder weniger verunreinigt, an den verschiedensten Stellen der Erde, oft in mächtigen Lagern; dieselben dienen, bergmännisch abgebaut, fast ausschließlich als Rohmaterialien für die eigentlichen Phosphorsäuredünger, die sauren Kalkphosphate oder Superphosphate.

Außerdem liefern aber auch einige andere Industrien nicht unbedeutende Mengen von basischen Phosphaten als Neben- und Abfallprodukte an die Düngerfabriken zur Herstellung von Superphosphaten oder unmittelbar an die Landwirtschaft (Thomasschlacke).

Wir teilen demnach naturgemäß die Phosphorsäuredünger in zwei große Klassen ein, nämlich in die basischen Phosphate und in die Superphosphate, und erstere wieder in natürliche und in künstliche Phosphate.

1. Klasse: Die basischen Phosphate.

a) Die natürlichen Phosphate.

1. Guano-Phosphate oder phosphatische Guanos.

Unter diesem Namen werden eine Reihe von phosphorsäurehaltigen Materialien zusammengefaßt, die sich in mächtigen Ablagerungen auf Inseln und an Küsten des Stillen Ozeans finden. Dieselben sind, wie der später zu besprechende Peru-Guano, animalischen Ursprunges, jedoch unterscheiden sie sich von demselben wesentlich durch den Mangel an stickstoffhaltigen Verbindungen, die ihnen, infolge der weniger günstigen

klimatischen Verhältnisse ihrer Ablagerungsorte, durch Verwesung und Auswaschung verloren gegangen sind.

In ihrer chemischen Zusammensetzung sind dieselben einander sehr ähnlich. Sie bestehen in ihrer Hauptmasse aus phosphorsaurem Kalke, der, bei einem Feuchtigkeitsgehalte von ca. 12 Proz., zwischen 65 und 80 Proz. schwankt. Es kommen allerdings auch phosphatische Guanos mit nur 55 Proz. zur Ablieferung, doch ist dieser geringe Gehalt dann stets aus dem höheren Feuchtigkeitsgehalte zu erklären. Außerdem enthalten sie 1—13 Proz. kohlensauren Kalk, der von dem Korallenkalk herstammt, auf dem sie lagern, und schließlich organische Substanzen, die den Guanos eine gelbe, rote bis schwarzbraune Farbe erteilen und die noch stickstoffhaltig sind, so daß der Stickstoffgehalt des Guanos bis zu 1 Proz. betragen kann. Eisenoxyd, Thonerde, Fluor und dergl. Stoffe, die, wie wir später sehen werden, bei der Verarbeitung der rohen zu löslichen Phosphaten schädlich sind, sind nur in geringsten Mengen vorhanden, was man, nebenbei gesagt, an der weißen Asche derselben erkennen kann.

Die Guano-Phosphate gehören zu den beliebtesten Rohprodukten für die Düngerfabrikation, weil sie mit den wenigsten Schwierigkeiten die haltbarsten Superphosphate geben, leider aber sind viele der besten Lagerstätten schon stark abgebaut.

In ihrem äußern Ansehen, was Form und Farbe anlangt, sind dieselben sehr verschieden. Zum größeren Teile sind sie feinpulverig, vermischt mit Klumpen (lumps), die mit dem Finger leicht zu zerreiben sind, und mit festen Massen, die innig mit Korallenresten durchwachsen sind. Außerdem finden sich in denselben schalenartige Ablagerungen, sogenannte Krusten (crusts, clinkers) und schließlich bestehen dieselben oft ganz aus steinharten Massen.

Die Hauptablagerungen dieser Phosphate befinden sich auf einer Reihe kleiner Eilande im Stillen Ozean (Pacific-Insel-Guano) und auf der Westküste von Südamerika an der Bai von Mejillones (Mejillones-Guano). Da die Lagerstätten auf den Inseln zuerst entdeckt worden sind, beginnen wir zunächst mit der Beschreibung dieser, und widmen dem Mejillones-Guano einen Abschnitt für sich. Auch aus Australien kommt ein Guano-Phosphat (über Melbourne) mit ca. 60% phosphorsaurem Kalk.

Im Stillen Ozean (Pacific-Ozean) in der Nähe des Äquators liegt eine Reihe von Koralleninseln, die als fast vollkommen vegetationslos, früher wenig Beachtung fanden. Zuerst im Jahre 1855 wurde von einer dieser Inseln, der Baker-Insel, eine Probe von stickstofffreiem Guano nach Amerika gebracht und bald darauf wurden auch die übrigen Inseln der Gruppe als Guanoinseln erkannt, nämlich außer obengenannter noch die Howland-, die Malden-, die Jarvis-, die

Starbuck-, die Enderbury-Insel und neuerdings auch die weiter westlich liegenden Phönix-Inseln.

Da die Baker-Insel, welche zum großen Teile schon abgebaut ist, nicht nur den schönsten Guano lieferte, sondern auch für alle diese Lagerstätten typisch ist, kann ich es mir nicht versagen, dieselbe nach „L. Meyn, die natürlichen Phosphate", kurz zu beschreiben:

Die Baker-Insel, unter 0° 14' n. Br. und 176° 22½' westl. L. von Greenwich gelegen, ist von Osten nach Westen gemessen 1750 m lang, ihre Breite beträgt 1100 m und ihre Höhe über der Meeresfläche etwa 8 m; das dieselbe umschließende Korallenriff liegt bei der Ebbe etwa 160 m weit trocken. Auf ihm ruht ein Wall von Steinen, Korallen und Muscheln, welcher das jetzige Guanolager umschließt.

Die Vegetation auf der Insel ist sehr arm an Arten. An der Flutgrenze wächst etwas Riedgras, welches weiter hinauf dichter wird. Am Rande des Steinwalles findet man eine strauchartige Pflanze, von den Einwohnern der Sandwich-Inseln Elima genannt, am Rande des Guanolagers schließlich und auf diesem selbst, soweit es nicht von Vögeln bewohnt wird, Portulak und Mesembryanthemum.

Der Guano liegt am Rande 15 cm, in der Mitte etwa 1,6 m tief, seine Oberfläche ist eben und nimmt einen Raum von etwa 250 Morgen (62,5 ha) ein.

Die Guanoinseln sind die einzigen Zufluchts- und Brüteorte für die Seevögel eines weiten Umkreises. Es sind besonders Tölpel, Sturmschwalben, Tropikvögel, Schnepfen und Regenpfeifer, die in ungeheuren Schwärmen hier nisten. Ihre Exkremente, die herbeigeschleppte Nahrung, bestehend aus Fischen und anderen Seetieren, und schließlich ihre toten Leiber haben den Guano erzeugt und vermehren ihn Jahr für Jahr.

Nach seiner Entstehungsweise müßte dieser Guano, wie der später zu beschreibende Peru-Guano, sehr stickstoffreich sein, er ist es aber nicht, da er hier sehr schnell verwittert. Wenn auch Regen eine seltene Erscheinung in jenen Zonen ist, so wird der Guano dieser Inseln doch fortwährend befeuchtet durch die über ihre niedrige Küste hinstäubende Brandung; dazu kommt die große Hitze während des Tages, und so sehen wir die stickstoffhaltigen Substanzen rasch verwesen. Sie erzeugen Ammoniak und Salpetersäure, ersteres aber wird von dem ewig wehenden Passat entführt, letztere geht als salpetersaures Salz in die Tiefe.

Alle Guanos des Stillen Ozeans bilden ein feines Pulver, je nach dem Feuchtigkeitszustande von heller oder dunkeler brauner Farbe, welches zahlreiche Wurzelüberreste von Portulak enthält.

Unter das braune Pulver gemengt, findet man größere, weiße Körnchen, welche meist aus kristallisierter phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (s. S. 39) bestehen und daher stickstoffhaltig sind.

Nach einer älteren Analyse Liebig's enthält der Baker-Guano

Basisches Kalkphosphat . . .	78,79	Proz.
„ Magnesiaphosphat .	6,12	„ *)
„ Eisenoxydphosphat .	0,12	„
Schwefelsauren Kalk	0,13	„
Alkalien	0,85	„
Chlor	0,13	„
Ammoniak	0,07	„
Salpetersäure	0,45	„
Wasser, Sand 2c.	13,34	„
	100,00	Proz.

Kohlensauren Kalk fand er nur in Spuren.

Seit jedoch der Guano in großen Mengen ausgebeutet wird, hat sich die Zusammensetzung desselben etwas geändert; man findet stets einige wenige Prozente kohlensauren Kalk und durchschnittlich nur etwa 75 Proz. Knochenerde (bas. Kalkphosphat) darin. Obige Analyse würde übrigens annähernd für alle Gnanos dieser Art Geltung haben, sobald dieselben nicht, (wie z. B. mancher Jarvis-Guano) durch Gips, Sand und dergl. stark verunreinigt sind.

Die Baker-Insel war, wie gesagt, die erste der im Stillen Ozean entdeckten Guano-Inseln und auch die, welche zuerst ausgebeutet wurde. In Folge dessen ist das Lager daselbst stark gelichtet. So ist von pulveriger Ware schon lange Nichts mehr vorhanden, doch kann man auch heute noch nicht behaupten, daß die Baker-Insel erschöpft sei.

Außer auf der Baker-Insel befanden sich und befinden sich noch auf einer großen Anzahl von Südsee-Inseln bedeutende Mengen von Phosphat-Guanos, die dem Baker-Guano im Wesentlichen gleichen. Viele dieser Lager haben nur noch historisches Interesse, da dieselben erschöpft sind. Nach den Mitteilungen von Herrn Emil Güßefeld in Hamburg sind die Lager der Baker-, Lacépède-, Maldon- und Pelsart-Inseln noch nicht erschöpft, sondern bergen noch große Quantitäten Guano, die auch von demselben noch jetzt importiert werden. Die meisten Inseln sind jedoch verlassen, weil für den jetzigen niedrigen Preisstand der Phosphorsäure die Förder- und Transportkosten zu hoch sind, um eine Einfuhr nach Europa zu lohnen.

Des historischen Interesses wegen gebe ich nachfolgend noch einige Analysen von Phosphatguanos aus der letzten Auflage dieses Werkchens. Dieselben sind von Dr. H. Gilbert ausgeführt:

---

* Durch spätere Untersuchung ist festgestellt, daß das Magnesia-Phosphat der Guanos nicht basisches, sondern halbsaures Phosphat ist.

Guano von Fanning-Island.

8,00	Proz.	Feuchtigkeit			oder
1,30	„	Kohlensäure	8,00	Proz.	Feuchtigkeit
0,19	„	Schwefelsäure	2,97	„	kohlensauren Kalk
34,16	„	Phosphorsäure	0,32	„	schwefelsauren Kalk
42,84	„	Kalk	73,00	„	bas. phosphors. Kalk
0,61	„	Magnesia	1,33	„	bas. phsph. Magnesia
1,01	„	Fluor	2,06	„	Fluorcalcium
12,32	„	Organische Stoffe	12,32	„	Organische Stoffe
100,43	Proz.		100,00	Proz.	
ab 0,43	„	Sauerstoff für Fluor			
100,00	Proz.				

Guano von Brown-Island.

15,00	Proz.	Feuchtigkeit			oder
1,48	„	Kohlensäure	15,00	Proz.	Feuchtigkeit
1,01	„	Schwefelsäure	3,36	„	kohlensauren Kalk
31,40	„	Phosphorsäure	1,72	„	schwefelsauren Kalk
39,94	„	Kalk	68,00	„	bas. phosphors. Kalk
0,21	„	Magnesia	0,46	„	bas. phsph. Magnesia
0,32	„	Eisenoxyd	0,32	„	Eisenoxyd
0,06	„	Natrium	0,14	„	Chlornatrium
0,08	„	Chlor	0,70	„	Fluorcalcium
0,34	„	Fluor	10,30	„	Organische Stoffe
10,30	„	Organische Stoffe	100,00	Proz.	
100,14	Proz.				
ab 0,14	„	Sauerstoff für Fluor			
100,00	Proz.				

Guano von Lacépède-Island.

12,40	Proz.	Feuchtigkeit			oder
0,86	„	Kohlensäure	12,40	Proz.	Feuchtigkeit
0,10	„	Schwefelsäure	1,95	„	kohlensauren Kalk
33,64	„	Phosphorsäure	0,17	„	schwefelsauren Kalk
40,80	„	Kalk	71,04	„	bas. phosphors. Kalk
0,93	„	Magnesia	2,03	„	bas. phsph. Magnesia
0,75	„	Eisenoxyd	0,75	„	Eisenoxyd
0,06	„	Natrium	0,16	„	Chlornatrium
0,10	„	Chlor	1,58	„	Fluorcalcium
0,77	„	Fluor	9,92	„	Organische Stoffe
9,92	„	Organische Stoffe	100,00	Proz.	
100,33	Proz.				
ab 0,33	„	Sauerstoff für Fluor			
100,00	Proz.				

Auch der früher so berühmte Mejillones-Guano hat wohl für den Augenblick nur noch historisches Interesse; ich will trotzdem nicht versäumen, die Beschreibung des Lagers desselben nach Dr. L. Meyn nachstehend mitzuteilen:

„Von der kurzen, kaum 25 Meilen langen, fast meridional verlaufenden Felsenküste, welche der Kontinentalstaat Bolivia zwischen den langen Küstenstrecken Perus und Chiles mühsam errungen, springt eine, etwa 10 Meilen lange Strecke unter den Wendekreis des Steinbocks fast 3 Meilen weit in das Meer hinaus, und beschirmt mit ihrer etwas verlängerten äußeren Felsenküste im Süden die Bai von Morena, im Norden die von Mejillones.

Die letztgenannte Bai, völlig geschützt vor den Winden und vor der großen Meeresströmung durch den Vorsprung der Halbinsel Leading Bluff, den nach dem Meere zu noch Felseninseln umgeben, öffnet ihre Einsegelung unter 23° s. Br. und bildet einen vortrefflichen Hafen, in welchem gegenwärtig, unmittelbar an dem Molo, die Schiffe mit Guano beladen werden.

Die Gegend ist sonst eigentlich unbewohnbar. Heftige Winde, Regenlosigkeit, Morgennebel bis 10 Uhr, und dann außerordentliche Hitze aus den niemals durch eine Wolke gemilderten Sonnenstrahlen, ein sandiger und felsiger Boden, ohne jegliche Vegetation und der vollständige Mangel an Trinkwasser werden diesen Ausspruch rechtfertigen. Die Bewohner der kleinen Hafenstadt, deren Zahl früher sehr gering war — in der Nähe wurden Kupfergruben bearbeitet — und welche erst durch den Guanoverkehr wächst, erhalten ihre Nahrungsmittel durch die pacifischen Dampfer, welche hier einkehren und Kohlenlager haben, und gewinnen ihr Trinkwasser durch Destillation.

Die gewaltige Felsenhalbinsel, durchschnittlich 1000—1200 Fuß hoch, erscheint oben als eine muldenförmige Sandebene; nur der Vorsprung derselben, welcher die Bai schützt, hat höhere Berge, zunächst westlich von der Stadt einen von 1500 Fuß, und dann nördlich von diesem, den Hauptkörper des Felsenhornes bildend, den Morro de Mejillones, 2600 Fuß hoch. Am Abhange dieses Berges gegen die Bai befindet sich das große Guanolager. Ein langer Weg, welcher den erstgenannten Berg vermeidet, führt von der Stadt dahin.

Das Hauptlager befindet sich etwa 1700 Fuß über dem Meeresspiegel an den unregelmäßigen Abhängen des Berges und ist an manchen Stellen 40 Fuß mächtig.

Die Berichte über die vorhandenen Mengen lauten außerordentlich verschieden. Der Verfasser hat Gelegenheit gehabt, Briefe von englischen und deutschen Ingenieuren zu lesen, welche im Interesse des Handels ausgesandt waren, und darf darnach nicht zweifeln, daß Millionen Tons vorrätig sind. Die offiziellen Angaben lauten von

2—4 Millionen Tons, Berichte von anderen Seiten, welche vielleicht darnach streben, den Wert der Ware zu erhöhen, stellen die Vorräte wesentlich kleiner dar, und verbreiten die Meinung, daß sie in wenigen Jahren erschöpft sein werden.

Von dem Guanolager ist mit großer Mühe durch die Klüfte des Gebirges ein guter Pfad nach der Einschiffungswerft gebaut. Etwa eine englische Meile von den Guanogruben teilt sich der Weg, dessen einer Arm sehr steil nach der Hafenmole hinuntergeht, während der andere Weg nach einem Pavillon am Rande des Felsplateaus führt, von wo der Guano, den man in Säcken aus der Grube bringt, ebenfalls in Säcken durch einen 700 Fuß langen Sturzkasten zu einem Speicher am Anfange der Guanomole hinabsaust. Zweihundert Tons täglich können auf diese Weise zur Verladung gebracht werden.

Auf der Caleta unten wohnen die Arbeiter, die Aufseher, die Exporteure, die Regierungsbeamten. Die Letzteren verwiegen den Guano, dann wird er auf Schienen an das andere Ende der Mole gebracht und dort in das Schiff gestürzt."

Von den vielen veröffentlichten Analysen ist die nachfolgende von Fresenius und Neubauer ausgeführt. Dieselben fanden in 100 Teilen der bei 100° C getrockneten Substanz

bas. phosphors. Kalk . .	60,564	mit zusammen 38,404 Proz. Phosphorsäureanhydrit.
halbs. „ Magnesia	17,960	
Schwefels. Kalk . . .	1,069	
Kohlens. „ . . .	2,052	
Phosphors. Eisenoxyd 2c.	0,072	
Wasser u. org. Substanz	10,161	zus. Stickstoff 0,729.
Ammoniumoxyd . . .	0,018	
Schwefels. Magnesia . .	1,528	
Salpetersäure „ . .	0,034	
Kochsalz	3,739	

Dr. H. Gilbert in Hamburg fand:

9,14	Proz.	Feuchtigkeit
0,32	„	kohlensauren Kalk
3,26	„	schwefelsauren Kalk
33,64	„	basisch phosphorsauren Kalk
26,44	„	halbsauren phosphorsauren Kalk
10,35	„	halbsaure phosphorsaure Magnesia
1,35	„	Eisenoxyd und Thonerde
0,89	„	Chlornatrium
7,32	„	Kieselsäure
7,29	„	Organische Stoffe.

Wie wir aus diesen Analysen ersehen, ist die Phosphorsäure zum Teil an Magnesia gebunden und zwar zu reichlich einem Viertel. Ist

das Magnesiumphosphat an und für sich schon leichter löslich als das Kalkphosphat, so ist das um so mehr der Fall beim halbsauren Magnesiumphosphat. Von allen phosphatischen Guanos würde sich daher dieser am besten zur Rohdüngung eignen, wenn man letztere nicht unter allen Umständen für Verschwenduug halten müßte. Wir werden auf diesen Punkt bei Besprechung der Superphosphate zurückkommen.

Der Mejillones-Guano besteht, wie der Baker, aus einem feinen braunen Pulver, untermischt mit größeren oder kleineren zerreiblichen Knollen, die zum Theil aus Ammoniak-Magnesiumphosphat bestehen. Außerdem ist der Guano, wie er importiert wird, häufig untermengt mit granitischen Gesteinen, die aus der Felsenunterlage der Lagerstätten stammen. Seit aber die Importeure Mühlen und Trockenvorrichtungen angelegt haben, werden die Steine nicht mit verkauft, und sind auch die Knollen fein gemahlen. Der in den Handel kommende Guano läßt in seiner äußeren Form nichts zu wünschen übrig.

Die Entstehung des Guanos ist eine ähnliche wie die des Baker. Da auch hier das Klima regenlos ist, so kann der Mangel an Stickstoff nur durch zeitweilige Berührung mit dem Meerwasser erklärt werden. Bei der vulkanischen Beschaffenheit jener Gegenden sind bedeutende Hebungen und Senkungen des Bodens historisch bekannte Tatsachen, und daß bei solchen Gelegenheiten auch das Meer in heftige Bewegung kommt. ist ja von jeher beobachtet worden.

In neuester Zeit ist eine neue Insel, die Clipperton-Insel, gefunden worden, deren Guano durch Gleichmann in Hamburg auf den Markt gebracht worden ist. Eine Analyse desselben von Dr. Gilbert ergab in 100 Teilen*)

3,80	%	Feuchtigkeit
78,09	%	basisch phosphorsauren Kalk
0,55	%	„ phosphorsaure Magnesia
6,73	%	kohlensaurer Kalk
2,84	%	Kalk
0,78	%	schwefelsauren Kalk
0,15	%	Kochsalz
0,28	%	Kieselsäure
4,83	%	organische Substanz
0,04	%	Eisenoxyd und Thonerde
1,91	%	Unbestimmtes.

Dieser Phosphatguano ist in aufbereitetem Zustande ein gelblichweißes Pulver. Über die Insel selbst ist nichts anderes zu sagen, wie über die vielen anderen Guano-Inseln; sie liegt unweit der mexikanischen Küste.

*) Chemiker-Zeitung, Nov. 1896.

Die meisten der bis jetzt erschlossenen, zum Teil inzwischen wieder verlassenen Guano-Inseln liegen im Stillen Ozean und zwar zwischen 15° südlicher und 15° nördlicher Breite und zwischen 145° westlicher und 100° östlicher Länge von Greenwich. Es sind dies die Baker-, Jarvis-, Howland-, Starbuck-, Flint-, Enderbury-, Maldon-, Huon-, Chesterfield-, Sydney-, Phönix- u. s. w. Inseln. Andere Inseln sind die Clipperton-Insel: 8° nördlich vom Äquator und 108° östlich von Greenwich, die Lacépède-, Abrolhos- und Browse-Inseln an der Nord- und Westküste von Australien, die Falklands-Inseln an der Südspitze von Amerika, die Avis-, Mona-, Tortola- und andere Inseln in Westindien, die Ichaboë-Insel gegenüber von Lüderitzland in Süd-West-Afrikaund die Kuria-Muria-Inseln im arabischen Meerbusen. Phosphat-Guanolager auf dem Festlande finden sich außer in Mejillones an der Küste von Patagonien an der Südspitze von Amerika, in der Saldanha-Bay an der Südwestküste von Kapland und an vielen anderen Orten.

2. Mineralische Phosphate.

Wie schon gesagt, haben die Guano-Phosphate, welche früher den Markt beherrschten, in neuerer Zeit den größten Teil ihrer Bedeutung verloren. Sie sind, als Rohmaterialien für die Herstellung von Superphosphaten, hauptsächlich durch die in mächtigen Lagern vorkommenden mineralischen Phosphate verdrängt worden.

Während man an ersteren sowohl in ihrer äußeren Form, als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung, noch deutlich ihren Ursprung aus organischen Substanzen erkennt, sind die Phosphate dieser Gruppe vollständig in Mineralien verwandelt; bei einigen derselben, den Koprolithen, findet man, als einziges Merkmal ihrer Abstammung, zuweilen noch Reste von Kohlenstoff, die das Phosphat schwarz färben, bei den anderen fehlt aber selbst dieses.

Den Guano-Phosphaten stehen von den mineralischen Phosphaten das Sombrero-, Aruba-, Curaçao- und Navassaphosphat am nächsten, die sich auf den gleichnamigen Inseln, in Westindien liegend, in bedeutenden Lagern fanden. Sie bilden den Übergang von den Guano-Phosphaten zu den Mineral-Phosphaten und werden als Krusten-Guanos bezeichnet. Ihr Ursprung ist wahrscheinlich derselbe wie der der ersteren, sie bilden jedoch jetzt feste, felsige Lagerungen, die aus den Korallenriffen durch lange andauernde Einwirkung von Wasser und Vogelexkrementen entstanden sind. Der kohlensaure Kalk der Korallen hat sich dadurch in phosphorsauren Kalk verwandelt. Der erste dieser Krusten-Guanos, der Curaçao-Guano, wurde von H. J. Merck & Co. in Hamburg eingeführt und besteht aus sehr reinem,

eisenfreiem Kalkphosphat; ebenso das Sombrero-Phosphat. Das Aruba-Phosphat ist weniger rein, und das Navassaphosphat enthält so bedeutende Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, daß es mit besseren Rohmaterialien, selbst mit dem Lahn-Phosphorit, nicht konkurrieren konnte und daher auf dem deutschen Markte ohne Bedeutung geblieben ist.

In neuerer Zeit sind auch die besseren dieser Phosphate, nämlich das Curaçao-Phosphat und das Sombrero-Phosphat vom Markt verschwunden, da die Lager erschöpft sind.

Organischen Ursprungs, wie die phosphatischen Guanos, aber vollständig petrifiziert, sind die sogenannten Koprolithen, der versteinerte Kot ausgestorbener Tiergeschlechter. Rundliche hellgefärbte Knollen, deren Ursprung man sich lange nicht erklären konnte, fand man zuerst in den schon oben erwähnten Knochenhöhlen, besonders in denen, wo früher Hyänen gehaust hatten.

Bald darauf wurden ähnliche Steine bei Lyme-Regis in England in großer Menge aus dem thonigen Boden ausgepflügt und von dem berühmten englischen Geologen Buckland beschrieben. Derselbe veröffentlichte eine umfangreiche, Aufsehen erregende Abhandlung über dieselben, in der er sie für die versteinerten Exkremente von Tieren der Liasformation (zu der der Thon von Lyme-Regis gehört), besonders von dem berühmten Ichthyosaurus, erklärte. Er fand in denselben vielfach noch Schuppen und Zähne der Fische, die den Sauriern zur Nahrung gedient hatten. Die Größe dieser Koprolithen ist verschieden, je nach der Größe des Individuums, von welchem sie herstammen; meist haben sie 5 bis 10 cm im Durchmesser.

Nach Veröffentlichnng der Buckland'schen Arbeit konnte man sich die in den Hyänenhöhlen gefundenen Knauern leicht erklären; sie waren eben auch Kotsteine. Der hohe Phosphorsäuregehalt derselben war nun ebenfalls nicht mehr wunderbar, da ja der Kot der Hunde, wenn sie Knochen gefressen haben, eine ähnliche Zusammensetzung hat.

Jetzt fand man auch fast in jeder Formation solche Phosphatknollen und konnte sie meist ebenfalls als Koprolithen ansprechen. Selbst die Steinkohlenformation lieferte ihren Beitrag, und zwar waren die hier gefundenen Kotsteine so verhärtet und durch Kohle schwarz gefärbt, daß sie geschliffen und von den Damen als echter Jetschmuck getragen werden konnten.

Aber erst im Jahre 1846 erlangten diese Phosphate eine Bedeutung für die Landwirthschaft, als man in der Grafschaft Suffolk in einer Mergelschicht ein ganzes Lager derselben von 30—50 cm Mächtigkeit aufdeckte.

Die damals gerade aufkommende Methode des Aufschließens von Kalkphosphaten mit Schwefelsäure lenkte die Aufmerksamkeit der Dünger-

fabrikanten auf dieses Vorkommen und so wurden die Suffolkkoprolithen schon nach einigen Jahren regelrecht ausgebeutet.

Auch in dem an und für sich schon phosphorsäurereichen Grünsande von Cambridge fand man bald ein solches Lager, welches noch viel reicher und mächtiger war.

Wenn auch nicht alle diese Phosphate als echte Kotsteine angesehen werden können, so ist diese Bezeichnung doch im Handel für alle, denselben ähnlichen kugeligen Phosphate üblich geworden. Außer in England finden sich dieselben noch im Thale des Connecticut in Nordamerika, zu Bellegarde an der Rhone, Departement de l'Ain im südlichen Frankreich und in den Ardennen, wo 1852 Dufrénoy ein bedeutendes Lager entdeckte. In Deutschland fand man sie in der Kreideformation bei Aachen, wo man den Fund jedoch nicht weiter verfolgte, und bei Königslutter zwischen Helmstedt und Braunschweig, wo ein nicht unbedeutendes Lager aufgedeckt wurde.

Die bisher veröffentlichten Analysen von Koprolithen zeigten eine wenig günstige Zusammensetzung derselben, die vorläufig schwerlich die Düngerfabrikanten veranlassen dürften, dieselben zu verarbeiten, d. h. so lange ihnen noch gute, hochprozentige Phosphate zur Verfügung stehen. Das Störende bei allen denselben ist, abgesehen von ihrem geringen Gehalte an Phosphorsäure, das Eisenoxyd, welches oft in großen Mengen in denselben vorkommt und welches, wie wir später sehen werden, den Prozeß der Superphosphatdarstellung unangenehm beeinflußt.

In folgendem teile ich einige dieser Analysen mit; dieselben finden sich in Heydens Düngerlehre und in wissenschaftlichen Journalen zerstreut:

	Cambridge-Koprolithen nach Völcker	Suffolk-Pseudo-Koprolithen nach Völcker	Fragment eines Saurio-Koprolithen nach Herapath	Fisch-Koprolithen aus Sid-Wales nach Herapath	Koprolithen aus Böhmen (Starkenbach) nach Reuß	Koprolithen aus Böhmen von Kostitz nach R. Hoffmann	Französische Koprolithen nach Dugléré und Dehérain	
							I.	II.
Wasser	4,01	2,53	9,3616	1,4000	—	1,76	4,70	10,33
Organ. Substanz	—	—	—	—	74,03	11,01	0,20	0,20
Eisenoxyd . . .	1,87	4,81	2,4549	7,4737	—	1,00	16,90	16,90
Thonerde . . .	2,57	3,72		5,7033	—	—	—	—
Kalk	45,39	38,20	44,4695	23,4914	12,26	34,66	32,50	44,54
Magnesia . . .	0,48	1,34		—	1,31	6,41	—	—
Kali	0,84	0,56	—	—	—	0,49	—	—
Natron	0,73	0,18	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure .	26,75	24,24	22,2275	15,4016	6,99	18,50	12,12	22,00
Schwefelsäure .	1,06	1,40	Spuren	—	—	4,48	—	—
Chlornatrium .	Spur	0 07		—	1,96	0,08	—	—
Kohlensäure . .	5,13	5,37	15,9348	16,5440	3,45	6,98	4,90	7,33
Fluor u. Verlust	4,95	4,31	1,3790	18,8000	—	—	—	—
Kieselsäure und Silikate . . .	6,22	12,27	2,1106		—	14,63	18,80	25,66
Berechneter phosphors. Kalk	57,12	52,52	48,53	33,62	15,25	40,40	26,40	43,03

Außerdem folgende:

	Aus dem Thale des Connecticut nach Dana	Suffolk-Koprolithen nach Herapath		Aus dem Lias von Lyme-Regis nach Herapath	Von Königslutter bei Helmstedt
Phosphorsaurer Kalk . .	39,60	70,90	15,86	60,80	43,7
Phosphorsaure Magnesia					—
Phosphorsaures Eisenoxyd .	—	6,90	9,20	4,1	12,1
Phosphorsaure Thonerde .	—	1,60	4,71	—	—
Kohlensaurer Kalk . . .	34,77	10,28	39,50	23,7	8,6
Organ. Stoffe und Wasser .	7,30	4,00	11,60	6,1	7,4
Kieselsäure, Fluor 2c. . .	—	—	—	—	10,9
Schwefelsaurer Kalk . . .	—	—	—	—	3,8
Sand 2c.	13,09	—	—	—	13,0

Im Anschlusse an die Koprolithen erwähnen wir noch eine andere Art von vorweltlichen Tierresten, nämlich die fossilen Knochen.

Man findet solche oft in großer Masse in den Höhlen des Jurakalkes, wo sie unter einer Decke von Tropfstein begraben liegen. Sie sind die Ueberreste der vorweltlichen Bewohner dieser Räume und oft in ihren Formen vortrefflich erhalten. Der englische Geologe Buckland lenkte zuerst die Aufmerksamkeit der Forscher auf diese Thatsachen hin und beschrieb auch zuerst eine Reihe von Höhlen, die sich in England befinden.

Eine der berühmtesten Knochenhöhlen Deutschlands ist die Gailenreuther. Die meisten der daselbst sich vorfindenden Skeletteile gehören dem Höhlenbären, einem 6 Meter langen Raubtiere an; die Knochen sind an manchen Stellen oft an 8 Meter hoch angehäuft.

In einer der Gailenreuther benachbarten Höhle wurden die vollständigen Gerippe von wenigstens 2500 Bären, in staubiger stinkender Erde liegend, aufgefunden.

Auch die sog. Knochenbreccie müssen wir hier erwähnen. Dieselbe besteht aus durch Thonschlamm verkitteten Knochen, meist von grasfressenden Tieren der verschiedensten Gattungen, und zwar findet sie sich besonders in den Spalten der Hochgebirge, wo sich die Körper verunglückter Tiere im Laufe der Jahrhunderte zu mächtigen Schichten angesammelt haben. In allen diesen, oft Jahrtausende alten Knochen ist selbstverständlich der größte Teil der stickstoffhaltigen organischen Substanz verwest, dieselben sind daher nur als Phosphate von Wert; für die Dünger-Industrie sind sie aber bis jetzt ohne Bedeutung.

Nach Girardin*) enthielten Knochen, die mehr als tausend Jahre in der Erde gelegen hatten:

Organische Substanz	10—19	Proz. (bis 2 Proz. Stickstoff)
Kohlensauren Kalk	9—19	„
Phosphorsauren Kalk	41—75,5	„

Mastodonknochen, also aus vormenschlicher Zeit stammend, enthielten:

Organische Substanz	0—10	Proz. (höchst. 1 Proz. Stickst.)
Kohlensauren Kalk	7—14	„
Schwefelsauren Kalk (Gips)	0—14	„
Lösliche Kieselsäure	0—24	„
Phosphate	64—71	„

Der Gehalt an Fluorcalcium steigt in den fossilen Knochen oft bis auf 16 Proz, während die Asche von Knochen sonst kaum 1—2 Proz. dieser Verbindung enthält.

Ein vor längeren Jahren eingeführtes Mineral, das Carolina-Phosphat, besteht, ungemahlen, aus den Koprolithen ähnlichen, runden löcherigen Stücken, und wird nominell mit 60 Proz. im Minimum Kalkphosphat in den Handel gebracht, doch enthält es oft nur 55 Proz. Sein Gehalt an kohlensaurem Kalke beträgt gegen 10 Proz.,

*) Reichardt: „Agrikultur-Chemie."

auch enthält es ziemlich beträchtliche Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, nämlich ca. 4 Proz. Seiner porösen Beschaffenheit wegen verarbeitet es sich gut, giebt aber niedrige Superphosphate.

Das Lager dieses Phosphates hat nach Dr. Francis Wyatt*) eine horizontale Ausdehnung von 110 Kilometer Länge und 50 Kilometer Breite; es ist am leichtesten zugängig in der Nähe der Stadt Charleston. Der Abbau geschieht durch Tagebau, da die phosphatischen Schichten an vielen Stellen zu Tage treten, sonst aber von Sand und Thon in Schichten von wenigen Dezimetern bis zu 6 Metern überlagert werden. Das aus den festen Lagern gewonnene Phosphat (Rock phosphate) soll weniger rein sein, als das aus den Lagern ausgespülte, sich auf dem Grunde der Flüsse und der Buchten findende River phosphate. Letzteres wird durch Baggermaschinen gehoben, durch Schlämmen und Sieben von dem feinen Sande, Thon und Schlamm getrennt und getrocknet. Nach einer älteren, von Herrn Emil Güßefeld in Hamburg mir mitgetheilten Analyse enthielt dasselbe getrocknet und fein gemahlen

Feuchtigkeit . . .	1,15	Proz.	
Phosphorsäure	27,64	„	= 60,34 Proz. phosphors. Kalk
Kalk	42,94	„	
Magnesia . . .	0,61	„	
Eisenoxyd . . .	2,00	„	
Thonerde . . .	2,64	„	
Kohlensäure . .	4,53	„	
Schwefelsäure . .	0,57	„	
Fluor	3,43	„	
Sand 2c. . . .	7,79	„	
Organische Stoffe .	7,70	„	

Es ist also zweifellos ein vorzügliches Rohmaterial für die Düngerfabrikation. Vom Carolina-Phosphat werden übrigens etwa $^4/_5$ in Amerika selbst verbraucht. Dagegen wird das in neuester Zeit aufgefundene Florida-Phosphat in großen Mengen nach Europa gebracht; dasselbe hat besonders dazu beigetragen, daß die Phosphorsäure in Deutschland gegen früher wesentlich verbilligt worden ist. Die nachstehende Beschreibung der Lagerstätten ist der Schrift von Dr. Barth: „Die künstlichen Düngemittel", wörtlich entnommen:

„Die Halbinsel Florida ist etwa 1900 Quadratmeilen groß und hat als Untergrund einen weißlichen Korallenkalk, auf welchem fast in der ganzen Längsausdehnung der Halbinsel phosphatführende Schichten in mehr oder weniger mächtigen Massen lagern.

Man unterscheidet folgende Kategorien von Phosphat: hard rock ist das massive, harte, gesteinartige Vorkommen im nördlichen Teil von Florida, vom Alafia bis in die Gegend von Tallahassee; es finden

*) Barth: „Die künstlichen Düngemittel."

sich daselbst Lager von 2 bis über 20 Meter Mächtigkeit mit einem Gehalt von 75 bis 80 % phosphorsaurem Kalk bei etwa 3 % Eisenoxyd und Thonerde. Die Analyse eines ausgesucht schönen Stückes hard rock ergab nach den Mitteilungen von A. Keller*) 0,92 % Wasser, 4,40 % Fluorcalcium, 83,14 % Calciumphosphat, 3,63 % Calciumcarbonat, 1,52 % Thonerde, 0,45 % Eisenoxyd, 4,13 % Kieselsäure. Dieses Phosphat bildet zum Teil mächtige Blöcke von mehreren tausend Kilo Gewicht (boulders), zum Teil nuß- bis faustgroße Stücke (gravels), welche in Sand, Thon oder weichem, mürbem Phosphat (soft phosphate) eingebettet liegen.

In der Umgegend von Okala, bei Anthony und Sparr wird ein Phosphat in handgroßen unregelmäßig gestalteten Tafeln von 1 bis mehrere Centimeter Dicke gefunden und als plate rock bezeichnet; es enthält durchschnittlich 74 bis 78 % Calciumphosphat und ruht immer auf dolomitischem Kalkstein, der unregelmäßige spitze Kegel und Säulen bildet; auch die Zwischenräume zwischen den verschiedenen Kalkkegeln sind mit dem Phosphat ausgekleidet, welches in Sand und Thon gebettet ist. Diese Form des Vorkommens von plate rock erinnert sehr an dasjenige der Sommephosphate.

Das weiche thonige soft phosphate kommt mit dem harten vergesellschaftet vor, ist aber immer phosphorsäureärmer als das letztere und durch seinen hohen Eisenoxyd- und Thonerdegehalt zur Superphosphatfabrikation nicht mehr verwendbar. Im soft phosphate von der Alafia-Bucht wurden 44 % Calciumphosphat, 7,5 % Eisenoxyd, 10,25 % Thonerde gefunden.

Südlich von den bisher genannten Fundstätten und zwar von Bartow ab, insbesondere im Flußgebiet des Peace-river, wird eine andere Art des Phosphatvorkommens, die sogenannten pebbles ausgebeutet. Das Pebblephosphat besteht aus stecknadelkopf- bis nußgroßen, gewöhnlich wenige Millimeter im Durchmesser zeigenden, erbsen- oder bohnenförmigen Körnern mit abgerundeten Kanten und häufig glänzend polierter Oberfläche. Diesem äußeren, an kleine Flußkiesel erinnernden Aussehen ist der Name pebbles, d. h. Kieselsteinchen, zu verdanken. An ursprünglicher Lagerstätte finden sich die Phosphatkörnchen eingebettet in einen weißen oder grünlichen Thon, aus welchem sie herausgewaschen oder durch Trocknen, Zerreiben und Absieben abgeschieden werden müssen. Dieses Vorkommen nennt man land-pebbles, im Gegensatz zu den river-pebbles, welche durch die Natur, und zwar von den Wasserläufen aus ihrer ursprünglichen thonigen Lagerstätte ausgewaschen und an verschiedenen Stellen der Flußufer angeschwemmt oder auf dem Flußbett abgelagert werden.

Die land-pebbles sind in besonders bemerkenswerten Lagern

*) Chemiker-Zeitung XVI, 111.

und zwar von $^1/_2$ bis zu 10 Metern Mächtigkeit zwischen dem Alafia und dem Peace-river erschlossen worden in den Grafschaften Polk, Hilsborough, De Soto und Manatee. Am reichsten ist ein ca. 6—7 Quadratmeilen großer Landstrich zwischen Bartow, Fort Meade, Chicora und Callsville. Der mittlere Gehalt der land-pebbles an phosphorsaurem Kalk beträgt 66—68 %, bei 2—3 % Eisenoxyd und Thonerde. Die Förderungsarbeit besteht zunächst in dem Abgraben der die phosphatführenden Thone deckenden, $^1/_2$ bis 1 Meter dicken Sandschicht; dann wird der phosphathaltige Thon mit Baggermaschinen gehoben und der Thon durch Waschen beseitigt.

Die Flußpebbles (river-pebbles) sind ihrer Natur nach den Landpebbles ganz gleichartig, nur sind sie schon so gut wie vollständig (durch natürliche Waschungen) befreit von dem einhüllenden Thon und meist glänzend poliert. So werden sie in oft mächtigen Bänken an die Flußufer gespült oder liegen auf dem Grunde der Flüsse; sie sind nur Landpebbles auf sekundärer Lagerstätte. So wie die Flüsse bei ihrer oft sehr gewaltigen Stromstärke den phosphathaltigen Thon des festen Landes mit sich fortreißen und an anderer Stelle das ausgewaschene Phosphat in Bänken anschwemmen, nehmen sie andrerseits beim Steigen des Wassers auch zuweilen diese Phosphatbänke wieder fort, sodaß eine bestimmte Stelle des Ufers von einem Tag zum andern des Phosphates so gut wie vollständig beraubt sein kann. Die Flußpebbles werden durch mächtige Baggermaschinen mit dem Flußsande zugleich emporgehoben und sammt Wasser auf schräg gestellte Siebe gestürzt, von denen Sand und Wasser wieder in den Fluß zurückfällt, während das gröbere Phosphat auf der durch das Sieb selbstgebildeten schiefen Ebene ans Ufer geleitet und von dort zu den Trockenapparaten geführt wird. Infolge der wenig sorgfältigen Reinigungsarbeiten zeigen die river-pebbles einen mittleren Gehalt von nur 60—65 % phosphorsaurem Kalk. Die phosphatreichsten Gewässer sind die schon mehrfach genannten Alafia- und Peace-river. Bei der noch nicht in geregeltem Gang befindlichen Ausbeutung der Floridaphosphate steht die Produktion noch nicht auf der dem Reichtum der Phosphatlager entsprechenden Höhe. Nach den Angaben von Maizières betrug die 1891 zum Versandt gekommene Menge von Floridaphosphaten 182 000 Tonnen à 1000 Kilo; die Produktion des Jahres 1892 belief sich auf 355 000 Tonnen, von denen 249 000 Tonnen exportiert, 106 000 Tonnen in Amerika verbraucht worden sind.

Anhangsweise seien hier noch die vor einigen Jahren aufgefundenen Phosphatlager in Tunis erwähnt, die in dem Gebirgsmassiv Zimrah, Sedja und Stah im Westen von Gassa entdeckt worden sind. Die ausbeutefähige Schicht soll auf eine Länge von 50 Kilometer eine Mächtigkeit von 8 bis 12 Meter besitzen und ca. 6 Millionen Tonnen Phosphat liefern können. Die geförderten Produkte enthalten 54 bis

60 % phosphorsauren Kalk und können durch Waschen gleichmäßig auf 62 % angereichert werden. Geringere Lager sind im Süden von Gafsa, im Massiv von Jellabia Sehib und Rossa vorhanden."

Eine gute Aufnahme hat das französische Phosphat gefunden, welches man im Gebiete des Flusses Lot, eines Nebenflusses der Garonne, gewinnt und daher als Lot-Phosphat bezeichnet. Das Gestein ist von opalartigem Aussehen und grauer Farbe; es löst sich leicht in Säuren, da es viel kohlensauren Kalk, dagegen wenig Eisenoxyd enthält und ist daher ein recht brauchbares Material zur Bereitung von Superphosphat. Der Minimalgehalt der bis jetzt verschifften Quantitäten betrug etwa 70 Proz. an phosphorsaurem Kalk.

Dasselbe findet sich bei St. Augustin und Caylux im Departement Tarn et Garonne in Frankreich. Bobierre fand in verschiedenen Proben desselben:

Sand . . .	1,0	4,70	12,7	12,6	3,0	1,0	1,4	0,9
Phosphorsäure .	38,0	32,94	36,5	35,8	36,8	37,1	37,0	38,4
Kalk	51,47	?	?	?	?	?	51,5	48,9

Sehr bedeutende Phosphorlager sind in den letzten Jahren im östlichen Belgien bei Lüttich aufgedeckt worden, die seit dem Aufhören des Lahnphosphorits für das westliche Deutschland von großer Wichtigkeit geworden sind. Dieselben stammen ursprünglich aus tierischen Resten der Kreideperiode. Die Dicke der Phosphatschicht wird auf 50—60 cm angegeben; sie wird bergmännisch durch Schächte abgebaut.

Das Phosphat von Lüttich muß bei gelinder Wärme getrocknet werden und enthält dann durchschnittlich 50—60 % phosphorsauren Kalk und 2—3 % Eisenoxyd und Thonerde. Es ist sehr porös und schließt sich daher leicht und vollkommen auf. Nach Barth ergaben die vollständigen Analysen der beiden Hauptqualitäten folgende Zahlen:

	55—60 proc. Phosphat	50—55 proc. Phosphat
Unlösliches	15,34	21,27
Feuchtigkeit	0,93	0,85
Chemisch gebundenes Wasser	2,83	2,53
Kalk	**40,64**	**38,01**
Magnesia	0,79	0,81
Eisenoxyd und Thonerde	2,39	3,30
Phosphorsäure	**27,20**	**25,08**
Kohlensäure	3,10	3,00
Lösliche Kieselsäure	0,80	0,75
Fluorcalcium, Gips- pp. Verlust	5,93	4,40

Das Hauptlager befindet sich auf dem Plateau von Hesbaye zwischen Rocour und Vottem nördlich von Lüttich am rechten Ufer der Maas; es zieht sich bis nach Lüttich selbst hin. Es werden fortwährend neue Lagerstätten aufgeschlossen.

Für Nord-Frankreich und England ist ein in neuerer Zeit (seit etwa 1886) aufgeschlossenes Phosphatlager im Departement Somme von Bedeutung geworden. Dasselbe liegt in der Nähe der Stadt Doullens bei Beauval und Beauquesne an der Grenze des Departements Pas de Calais und zieht sich bis in dieses hinein. Das Sommephosphat besteht in der Hauptsache aus sandartigen Massen, welche in taschenartigen Vertiefungen in einer Kreidebank liegen. Nach Breton und Nantier enthalten die Phosphate von Beauval

phosphorsauren Kalk . . .	74—78	Proz.
kohlensauren Kalk	9—10	„
Eisenoxyd und Thonerde . .	1,5—2,5	„
Fluorcalcium	3	„

die Phosphate von Orville nach Cornaille und Delattre

phosphorsauren Kalk . . .	77—78	Proz.
kohlensauren Kalk	4—9	„
Eisenoxyd und Thonerde . .	1—5	„
Fluorcalcium	3	„

Die Aufbereitung des Phosphates besteht darin, daß der Sand getrocknet, das Feine abgesiebt, das Grobe gemahlen wird. Einige Qualitäten werden auch durch Waschen hergestellt.

Beim Handel mit diesen Phosphaten wird der Eisenoxydgehalt desselben jederzeit sorgfältig berücksichtigt, dergestalt, daß dasselbe bei gleichem Gehalte an Phosphorsäure sich teurer oder billiger stellt, je nachdem der Eisengehalt niedriger oder höher ist.

Das Sommephosphat schließt sich gut auf; es wird, außer in Frankreich selbst, sehr viel in Deutschland und in England verbraucht.

Auch in der Kreide der Ardennen besitzt Frankreich ein nicht unbedeutendes Phosphatlager; dasselbe hat aber für uns nur geringes Interesse, da der Gehalt des gefundenen Minerals an phosphorsaurem Kalke ziemlich niedrig ist. Es enthält nach Delattre nur 36—43 Proz. phosphorsauren Kalk.

Die bisher besprochenen mineralischen Phosphate sind im wesentlichen formlos, von Kristallbildung kann bei ihnen nicht viel die Rede sein. Sie bilden daher auch nicht allzufeste Massen und sind im allgemeinen ziemlich leicht in Säuren löslich.

Anders die beiden phosphatischen Gesteine, von denen wir jetzt sprechen wollen, nämlich der echte Phosphorit oder Apatit und der Lahnphosphorit. Schon der Begründer der mineralogischen Wissenschaft, Werner, beschrieb ein Mineral, welches bei Lagrosan und Truxillo in der spanischen Provinz Estremadura vorkommt, und von ihm Phosphorit genannt wurde, nicht weil, was man erst später erkannte, in demselben Phosphorsäure sich befand, sondern weil es beim Erhitzen stark mit grünem Lichte phosphoreszierte. Das feste, apatitartige, großkristallinische und fast weiße Mineral tritt daselbst

als Ausfüllung der Gänge des silurischen Schiefers auf und ist bänderartig mit Quarz durchwachsen, der aber durch sein äußeres Ansehen, seine helle Farbe und größere Durchscheinigkeit sich von demselben scharf unterscheiden läßt. Durch Pochen und Klauben kann man das Phosphat ziemlich rein abscheiden. Der dort zu Tage tretende Gang ist von 4–5 m Mächtigkeit und hat eine beträchtliche Länge. Das Lager wurde zuerst von dem bekannten Geologen Daubeny im Jahre 1844 genauer erforscht und auf seine Veranlassung wurde auch bald darauf die Ausbeutung desselben unternommen. Trotz der enormen Schwierigkeiten, die der Transport des Minerals auf Karren oder bei schlüpfrigen Wegen auf Eseln durch das Gebirge nach der Eisenbahn bietet, wurde das Unternehmen doch durchgeführt. Das Produkt wird unter dem Namen Estremaduraphosphorit in Lissabon nach England und Deutschland verschifft. Anfangs enthielt es an 80 Proz. Kalkphosphat, jetzt aber kommt es mit geringerem Gehalt in den Handel. Das sonst so vorzügliche Material, welches weder kohlensauren Kalk, noch Eisenoxyd, außer in Spuren, enthält, ist dadurch etwas in Mißkredit gekommen, es wird aber in sein wohlverdientes Recht wieder eintreten, da die den Markt früher beherrschenden Guanophosphate knapp geworden sind.

Die Zusammensetzung des reinen Gesteines ist die des Apatits,*) nämlich basisch phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium, wobei das Fluor auch durch Chlor vertreten sein kann. Als sonstige Beimischung des Kalkphosphates findet man, wie oben gesagt, nur Quarz, kohlensaurer Kalk kommt wohl vor, doch nur in geringen Mengen. Von den Verunreinigungen stört nur das Fluor bei der Verarbeitung desselben zu Superphosphat etwas durch die Bildung von Fluorwasserstoff, der den Arbeitern lästig und unter Umständen schädlich ist. Der Quarz schadet nur dadurch, daß er den Phosphatgehalt herabdrückt.

Analysen des Phosphorits sind von B. Niederstadt**) veröffentlicht.

Derselbe fand in vier verschiedenen Ladungen:

	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.	IV. Proz.
Bas. Kalkphosphat . . .	54,691	62,352	57,369	59,574
„ Magnesiaphosphat .	7,010	1,605	0,708	3,977
Kohlensauren Kalk . . .	8,065	13,688	7,385	13,327
Schwefelsauren Kalk . . .	1,200	2,440	1,599	0,858

*) Die chemische Formel des Apatits ist:

$(PO_4)_3 Ca_5 Cl$ (Chlorapatit), oder

$(PO_4)_3 Ca_5 Fl$ (Fluorapatit),

von denen ersterer 89,4 Proz., der andere 92,3 Proz. phosphorsauren Kalk enthält.

**) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.	IV. Proz.
Eisenoxyd	0,621	0,528	0,453	0,910
Thonerde	0,165	0,985	0,405	0,427
Fluorcalcium	1,520	1,204	1,822	0,983
Mangan	Spur	—	—	Spur
Kieselsäure (Quarz) . . .	25,720	16,412	29,428	19,164
Wasser	0,250	0,175	0,790	0,721
	99,242	99,389	99,959	99,941
darin Phosphorsäure . .	28,850	20,679	26,663	29,455

Dem Phosphorit ähnlich ist das sog. Caceres-Phosphat, welches 1865 in der Nähe von Caceres an der Bahn von Estremadura nach Portugal aufgefunden worden ist. Dasselbe enthält in seiner reinsten Qualität 4—6 Proz. kohlensauren Kalk, 1—1½ Proz. Eisenoxyd und Thonerde und 70—72 Proz. phosphorsauren Kalk mit 32—33 Proz. Phosphorsäure.

Phosphorite (Apatite) hat man an vielen Stellen der Erde gefunden, doch vereinigen nur wenige Fundorte die Mächtigkeit des Lagers mit der Reinheit des Minerals, wie der in Spanien.

So fand man ein Lager fast reinen Apatits mit oft fußgroßen Krystallen zu Hammond im Staate Newyork und in Hurdstown daselbst; ein ebensolches Lager fand sich in Krageroe in Norwegen, dasselbe ist jedoch jetzt schon abgebaut. Derselbe Fall scheint mit dem weniger reinen, erdigen Phosphorit von Amberg und Pilgrammsreuth in Baiern eingetreten zu sein.

Nur der Kanada-Apatit kommt in größeren Mengen in den Handel. Derselbe findet sich im Inneren Kanadas und zwar in den Provinzen Ontario und Ottawa, wo er in schmalen Adern oder auch in kompakten Lagern bis 15′ Mächtigkeit auftritt.

Seine Farbe wechselt nach Hutton zwischen braunrot, bläulichgrün und saftgrün, seine Struktur ist derb, krystallinisch oder krystallisiert. Nach demselben enthält

	die derbe Varietät	die krystallisierte Varietät
Phosphorsauren Kalk	86,61	90,82
Fluorcalcium	7,22	5,70
Chlorcalcium	0,06	0,14
Kohlensauren Kalk . . .	4,47	0,28
Eisenoxyd	—	0,40
Sand	0,10	0,10
Wasser	0,08	0,32
	98,54	97,76
Spezifisches Gewicht . .	3,142	3,166

Selbstverständlich sind die verschiedenen Varietäten auch in ihrem Veralten bei der Verarbeitung zu Superphosphaten verschieden. Als die beste Sorte wird jetzt der Apatit von der Laurenzia-Mine betrachtet; dieselbe besteht, wie sie gefördert wird, aus reinen, saftgrünen Kristallen, die sich in gemahlenem Zustande leicht und vollständig aufschließen lassen. Dem Vernehmen nach hat die öfters erwähnte Firma Güßefeld den ausschließlichen Import des Laurenzia-Apatits übernommen, die denselben in ihren Hamburger Anstalten pulverisiert.

Die Durchschnittsanalyse einer im August 1878 mit „Little Anne" angekommenen Ladung ergab nach Dr. H. Gilbert:

Wasser	0,20	Proz.
Kohlensäure . . .	1,02	„
Schwefelsäure . .	1,84	„
Phosphorsäure	37,00	„
Kalk	51,48	„
Magnesia . . .	0,46	„
Eisenoxyd u. Thonerde	1,07	„
Fluor	3,13	„
Kieselsäure . . .	4,67	„
	100,87	Proz.
ab Sauerstoff für Fluor	1,32	„
	99,55	Proz.

oder

Wasser	0,20	Proz.
schwefelsauren Kalk	3,13	„
kohlensauren Kalk .	2,32	„
phosphors. Kalk	79,59	„
„ Magnesia	1,00	„
Eisenoxyd 2c. . .	1,07	„
Fluorcalcium . .	6,42	„
Kieselsäure . . .	5,82	„
	99,55	Proz.

Wir wollen hier noch eines Phosphates gedenken, welches Jahrzehnte lang eine große Rolle auf dem deutschen Markte spielte, nämlich des Lahn-Phosphorites. Im Jahre 1864 entdeckte der Bergwerksbesitzer Herr Victor Meyer in Limburg bei Schürfarbeiten auf Braunstein in der Dorfschaft Staffel bei Limburg an der Lahn ein Phosphat, dessen Gehalt an phosphorsaurem Kalke und dessen Mächtigkeit eine bergmännische Gewinnung lohnend erscheinen ließ. Mohr fand in demselben 67,8 Proz., Fresenius 66,9 Proz. phosphorsauren Kalk. Das in dem rohen Bergprodukte enthaltene reine Mineral, welches zuweilen in traubigen Überzügen von faserigem Gefüge und spargelgrüner Farbe vorkommt, wurde als Staffelit bezeichnet und unterscheidet sich von den echten Phosphoriten dadurch, daß in ihm außer Fluorcalcium auch kohlensaurer Kalk in bestimmten Verhältnissen mit dem phosphorsauren Kalke verbunden ist. Dieses Mineral ist stark mit Thon und anderen mineralischen Stoffen verunreinigt, so daß das Fördergut nicht ohne weiteres verwertet werden konnte. Durch sorgfältiges Ausklauben der größeren Stücke, die an sich reiner waren, Waschen, Stampfen und Mahlen wurden aus demselben mit großer Mühe eine Reihe von Handelssorten hergestellt, deren beste 70 Proz. phosphorsauren Kalk und 2,4 Proz. Eisenoxyd und Thonerde enthielt.

Die mittlere Qualität enthielt 50 Proz. phosphorsauren Kalk und 9—12 Proz. Eisenoxyd und Thonerde.

So geringwertig nun auch der Lahn-Phosphorit gegenüber den damals noch herrschenden Guano-Phosphaten war, hat er doch über dreißig Jahre lang Deutschland und besonders Süddeutschland und die Rheingegend mit einem billigen Phosphorsäuredünger versorgt. Jetzt ist die einst so blühende Industrie untergegangen. Anfangs 1896 haben die seiner Zeit größten Produzenten von Lahn-Phosphorit, die Herren H. und E. Albert in Biebrich a. Rh., ihren Bergbaubetrieb eingestellt, nachdem ihnen viele kleinere Firmen schon Jahre vorher darin vorangegangen sind.

Dr. Max Barth ordnet in seinem schon zitierten Werke die mineralischen Phosphate nach den geologischen Formationen, in denen sie sich finden. Ich gebe nachstehend eine Übersicht derselben:

Geologische Formation	Bezeichnung der Phosphate	Fundorte	Land
Urgebirgs- und Uebergangs- (laurentische) Formation	Apatit	Lawrence-County	Staat New-York
	"	Bolton	Massachusetts
	"	South Burgeß und North Elmsly	Canada
	"	Krageroë bei Christiania	Norwegen
	"	Pargas	Finnland
	"	—	Galizien
	"	Ural	Rußland
Silurische Formation	Phosphorit	Logrosan und Truxillo	Prov. Estremadura in Spanien
	"	St. Usznica und Nogilew am Dnjester	Podolien
	"	Proskurow am Bug	
Devonische Formation	Lahnphosphorit	Dillenburg, Staffel, Breitscheid, Medingen und viele andere Orte im Lahnthal	Hessen-Nassau

Geologische Formation	Bezeichnung der Phosphate	Fundorte	Land
Steinkohlen-Formation	Blackband-Phosphoritschiefer	Hörde	Westfalen
	Vereinzelte echte Koprolithen	in den Steinkohlenschichten	Wales u. England
Trias	Bonebedphosphate und Knochenbreccie	an verschiedenen Orten	Württemberg, Schweiz, Grafschaft Cheshire und Lancashire in England
Jura	Echte Koprolithen	Lyme-Regis an der Südküste	Englands
	"	an der Severnmündung bei Bristol	"
	"	Banz bei Bamberg	Bayern
	"	Boll b. Göppingen	Württemberg
	Knollenphosphate (unechte Koprolith.)	Delme	Kreis Chateau-Salins, Lothringen
	"	St. Thibault	Dep. Coted'or in Frankreich
	"	Amberg und Königshütte	Oberpfalz
	Lotphosphat	an vielen Orten im Thale des Lot	südwestl. Frankreich
Kreide-Formation	Koprolithen	Bedford	England
	"	Cambridge	"
	Caceresphosphat	Caceres	Prov. Estremadura in Spanien
	Phosphat von	Kursk u. Woronesch	Süd-Rußland
	Phosphorit von	Szigeth an den Abhängen der Karpath.	Ungarn
	Koprolithen	Peine	Prov. Hannover
	"	Aachen	Rheinland
	"	Maastricht	Belgien
	Phosphate von	Mesvin und Ciply bei Mons	"

Geologische Formation	Bezeichnung der Phosphate	Fundorte	Land
Kreide-Formation	Lütticher Phosphate	Rocour, Vottem, Liers u. andere Orte bei Lüttich	Belgien
	Koprolithen und sonstige Phosphate	Périgneux a. d. Isle	Frankreich
	"	Rouen a. d. Seine	"
	Pseudokoprolithen	Anappes b. Lille	"
	Phosphat von	Bellegarde a. Rhone	"
		Quercy	Dep. Tarn und Garonne, Frankr.
	Ardennen-Phosphorit	Grandpré, Landres-et-St.-Georges, Imécourt, Saulces-Monclin, Dombasle u. viele andere Orte in den Ardennen	Frankreich
	Phosphorit von Boulogne	Lottinghem, Quesnes, Natringham und Fiennes bei Boulogne	Dep. Pas-de-Calais, Frankreich
	Somme-Phosphorit	Beauval u. Beauquesne b. Doullens	Dep. Somme
	"	bei Orville	Dep. Pas-de-Calais, Frankreich
Tertiär-Formation	Koprolithen	Helmstedt	Braunschweig
	"	Wolmirstedt und Osterweddingen	Prov. Sachsen
	Suffolk-Koprolithen	Felixstow, Sutton und Walton	England
	Carolina-Phosphat	Charleston	Süd-Carolina
	Florida-Phosphat	an vielen Orten	Floridas
	Phosphate von Tunis	Zimrah, Sedja 2c. bei Gassa	Tunis
Diluvial-Formation	fossile Knochen u. Knochenbreccien	an vielen Orten zerstreut	

Geologische Formation	Bezeichnung der Phosphate	Fundorte	Land
Diluvial-Formation	Phosphate der	Insel Navassa	im caraib. Meere
	" "	" Redonda	" " "
	" "	" Rata	" " "
	" "	" Sombrero	" " "
	" "	" Curaçao	" " "

b. Die künstlichen Phosphate.

1. Knochenkohle: Die Knochenkohle kommt fast ausschließlich als Abfallprodukt der Zuckerindustrie in den Düngerhandel. Zum Reinigen des Zuckersaftes werden zuweilen bedeutende Mengen derselben verwendet. So lange sie noch neu, also aus Knochen frisch gebrannt ist, entwickelt sie eine große Kraft, Zuckersäfte zu entfärben. Diese Kraft verliert sie jedoch bald. Der Zuckerfabrikant versteht es aber, seine benutzte Kohle durch Gährung, Säuren, Waschen und darauf folgendes Brennen wieder in brauchbaren Zustand zu versetzen. Bei diesen Operationen (der sog. Wiederbelebung) fällt selbstverständlich von derselben (die stets in kleinen Stücken, gekörnt, verwandt wird) eine bestimmte Menge als feines Pulver ab, und dieses wandert dann naß oder getrocknet unter dem Namen Wasch- oder Schlammkohle in die Düngerfabrikation. Ist die gekörnte Kohle schließlich so wirkungslos geworden, daß selbst die oben genannten Operationen sie nicht wieder brauchbar machen können, so wird auch sie in den Düngerhandel gebracht. Sie geht unter dem Namen gebrauchte Knochenkohle. Im letzten Jahrzehnt ist jedoch der Gebrauch der Knochenkohle aus den Rohzuckerfabriken fast ganz verschwunden. Nur einige Raffinerien verwenden dieselbe noch. Demgemäß verschwindet dieselbe auch als Rohmaterial für die Düngerfabrikation mehr und mehr vom Markte.

Die Zusammensetzung dieser Knochenkohle ist sehr schwankend, je nach der Art des Betriebes in der betreffenden Zuckerfabrik. Da die Schlammkohle stets von den äußeren Teilen der Kohlenkörner stammt und da gerade diese von der Salzsäure (beim Säuerungsprozesse) am meisten angegriffen werden, so enthält sie im allgemeinen mehr Kohlenstoff, aber weniger Kalkphosphat als die andere Sorte; auch ist ihr Sandgehalt oft bedeutend. Trotzdem ist sie ein beliebtes Rohmaterial für die Superphosphatfabrikation, da sie ohne weitere Vorbereitung verarbeitet werden kann.

Ausgebrauchte Kohle enthält zwischen 25 und 75 Proz. phosphorsauren Kalk, 1,5—15,0 Proz. kohlensauren Kalk und bis zu 1 Proz.

Gips. Die Schlammkohle ist an allen diesen Stoffen am ärmsten. Da dieselbe aus den Zuckersäften sehr viele der stickstoffhaltigen Substanzen aufnimmt, so ist stets etwas Stickstoff in derselben nachzuweisen, doch sind dies fast immer nur höchst geringe Mengen (bis zu 1 Proz). Vor längeren Jahren kam auch eine bestimmte Sorte neuer Knochenkohle in den Düngerhandel. Die Knochen wurden nämlich früher in großen Stücken gebrannt und dann erst für den Gebrauch der Zuckerfabrikation in kleinere Körner verwandelt. Dabei fiel sehr viel Staub und Grus ab, die dann dem Düngermarkte zu gute kamen, soweit sie nicht für Schuhwichse, Farbe und dergl. kleinere Industrien verwertet werden konnten. Jetzt arbeiten die Knochenbrennereien vorteilhafter, indem sie die Knochen vor dem Brennen in Körner verwandeln und die gekörnten Knochen brennen. Dabei fällt nur etwas Knochenmehl, aber sehr wenig Knochenkohlengrus ab, der fast immer zu Beinschwarz vermahlen wird.

Folgende beiden Analysen von Renner entsprechen der mittleren Zusammensetzung ungebrauchter Knochenkohle:

	I.	II.
Kohlenstoff	9,6	9,7
Schwefelsaurer Kalk	0,2	0,3
Kohlensaurer Kalk	8,6	7,8
Phosphorsaurer Kalk . . .	78,3	77,9
Phosphorsaure Magnesia .	1,3	1,3
Kochsalz	0,5	0,5
Sand, Thon 2c.	0,8	0,8
Eisenoxydul	0,2	0.3
Alkalien, Schwefel 2c	0,5	1,4
	100,0	100,0

2. Knochenasche. Dieselbe wird seit Jahren aus den großen Ebenen Südamerikas nach Europa verschifft.

Der üppige Graswuchs jener Gegenden ernährt eine große Zahl von Rindvieh- und Schafherden, deren Stammeltern früher aus Europa dorthin geschafft worden sind. Die Viehzucht ist so beträchtlich, daß, nach den Angaben von Dr. L. Meyn, auf jeden Kopf der ländlichen Bevölkerung in manchen Gegenden gegen 1000 Stück Großvieh kommen.

Von den geschlachteten Tieren werden nur Hörner, Häute und Fett ausgeführt, das Fleisch wird nur zum geringsten Teile zur menschlichen Nahrung verwandt, der größte Teil verwest oder wird von Raubtieren verzehrt. Die Knochen werden getrocknet und dienen als Brennmaterial in der Haushaltung und beim Auskochen des Fettes, da anderes Brennmaterial dort fast nicht vorhanden ist. So haben sich in der Nähe der Wohnungen seit 1 bis 200 Jahren ganze Berge von Knochenasche angehäuft, die vor kurzem noch für die Bauern wert-

los waren. Seitdem nun aber der Düngerkonsum ein so bedeutender geworden ist, hat man auch den Wert dieser Aschenhaufen schätzen gelernt. Sie werden von den Landleuten bei Verladung von Seeschiffen auf Wagen nach den Hafenplätzen geschafft und als Ballast verpackt. Da diese Asche mehr oder weniger pulverig ist, können mit ihr zusammen auch die sonst sperrigen Knochen nach Europa verschifft werden.

Durch die stete Nachfrage der Düngerfabrikanten nach diesem vorzüglichen Rohmateriale ist dasselbe jedoch fast vollständig vom Markte verschwunden, da man jetzt in der Regel eine bessere Verwertung für Knochen hat, als sie zu verbrennen.

Die Zusammensetzung der reinen Kohlenasche muß der der Knochenkohle entsprechen, wenn man den Kohlenstoffgehalt bei letzterer abrechnet. Da dieselbe aber nach Art ihrer Entstehung mit Sand und erdigen Stoffen verunreinigt ist, stellt sich ihr Gehalt an phosphorsaurem Kalke niedriger. Ich fand in 100 Teilen eine Durchschnittsprobe:

Phosphorsauren Kalk . .	67,2	Teile
Kohlensauren Kalk . .	3,6	„
Ätzkalk*)	1,1	„

Meistens ist aber der Gehalt an Kalkphosphat bedeutender, bis über 75 Proz., dagegen steigt aber auch der Gehalt an Ätzkalk und kohlensaurem Kalke oft bis 10 Proz. Durch Absieben der groben Stücke, die fast reine Asche vorstellen, erhält man ein Produkt von ca. 85 Proz. Kalkphosphat, dagegen ist der Grus selbstverständlich ärmer, weil aller Sand in denselben übergeht.

3. Phosphorsaurer Kalk der Leimfabriken, Leimkalk, Knochen-Präcipitat. Übergießt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so lösen sich die in denselben enthaltenen Phosphate auf und es bleibt eine knorpelige Substanz zurück, aus der man, nach dem Auswaschen, durch Kochen mit Wasser Leim erhält. Dieses Verfahren wird in den Knochenleimfabriken angewandt. Früher wurde die sauere Phosphatlösung als wertlos ohne weiteres in den nächsten Fluß gelassen, jetzt aber gewinnt man in den meisten Fabriken das für den Landwirt so wertvolle Kalkphosphat wieder, indem man dasselbe aus seiner Lösung durch Ätzkalk niederschlägt. Leider verwandten viele Fabrikanten eine sehr geringe Sorgfalt auf die Herstellung dieses Produktes; sie brachten es oft mit 12 bis 15 Proz. und mehr kohlensaurem oder Ätzkalk, oft auch mit sehr viel Chlorcalcium, in den Handel und machten es dadurch für die Düngerfabrikation weniger geeignet.

Eine von W. Wicke ausgeführte Analyse des Leimkalkes ergab folgende Resultate:**)

*) Die Knochenasche enthält stets etwas Ätzkalk, entstanden aus dem kohlensauren Kalke durch Einwirkung der Hitze.

**) Jahresbericht für Agrikulturchemie Bd. IX, S. 249.

Wasser und organische Stoffe 26,10 Proz., darin Stickstoff 2,68 Proz.

phosphorsauer Kalk . .	53,49	„	„ Phosphorsäure 28,16 Proz.
phosphorsaure Magnesia .	2,17	„	
phosphorsaures Eisenoxyd.	5,31	„	
schwefelsauren Kalk . .	2,07	„	
kohlensauren Kalk . . .	0,88	„	
Chlorcalcium.	3,49	„	
Kalk	0,46	„	
Kali	0,21	Proz.	
Natron	0,29	„	
Unlösliches	5,53	„	
	100,00	Proz.	

Wehle*) fand:

52,09 Proz. phosphorsauren Kalk = 23,86 Proz. Phosphorsäure.
9,12 „ organische Substanz.
0,72 „ Silicate.
16,86 „ Chlorcalcium.
und 20,44 „ Wasser.

Neuerdings ist die Herstellung des Leimphosphates wesentlich verbessert worden; das jetzt in den Handel kommende Fabrikat ist meist von ganz vorzüglicher Beschaffenheit. Man setzt nämlich der sauren Phosphatlösung nur so viel Kalkmilch zu, daß dieselbe noch sauer bleibt; nachdem sich die Flüssigkeit geklärt, wird sie von dem ausgeschiedenen Phosphate abgezogen und alsdann in besonderen Gefäßen vollständig ausgefällt. Der zuerst entstandene Niederschlag liefert das gute Fabrikat; derselbe wird in ein großes, im Freien aufgestelltes Bassin abgelassen, welches aus Brettern zusammengeschlagen, doch nicht so dicht ist, daß die im Phosphat zurückgehaltene Flüssigkeit nicht ablaufen könnte. Nachdem das Phosphat längere Zeit in demselben gelegen hat und dabei durch den Regen zum größten Teile seines Chlorcalciumgehaltes beraubt ist, wird es in Öfen getrocknet und schließlich, wenn es nicht direkt an die Landwirtschaft geliefert werden kann, mit Schwefelsäure in Superphosphat verwandelt (s. dieses).**)

Das bei der zweiten Fällung erzielte unreine Produkt wird frischer Lösung zugesetzt, in welcher es sich zum Teile auflöst.

Eine Analyse dieses Leimkalkes, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. C. Reidemeister in Schönebeck verdanke, ergab:

---

*) Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie in Österreich-Ungarn 1874. XII.

**) Von diesem Leimkalk wird ein großer Teil, selbstverständlich sehr sorgfältig ausgewaschen, als Futterkalk in den Handel gebracht.

		oder:	
Phosphorsäure	32,71 %	bas. Kalkphosphat . .	46,50 %
Kalk	32,27 „	halbs. Kalkphosphat . .	15,27 „
Magnesia	1,82 „	halbs. Magnesiaphosphat	5,46 „
Eisenoxyd und Thonerde	0,37 „	phosphors. Eisenoxyd .	0,70 „
Schwefelsäure	0,73 „	schwefels. Kalk	1,24 „
Chlor	0,48 „	Chlorcalcium	0,72 „
Natron	Spuren	Unlösliches	0,42 „
Unlösliches	0,42 „	Wasser u. organ. Substanz	29,69 „
Wasser u. organ. Substanz	31,31 „		100,00
	100,11		
ab Sauerstoff für Chlor	0,11		
	100,00		

Aus dieser Analyse geht hervor, daß dieses Phosphat reichlich ein Drittel seiner Phosphorsäure in Form halbsaurer Phosphate enthält, entstanden durch Wechselzersetzung zwischen dem basischen und dem sauren Phosphate (Seite 38). Dieser Prozeß, den wir auch später bei Gelegenheit der Superphosphatfabrikation wieder beobachten können, vollzieht sich nach der Formel

$$P_2O_8Ca_3 + P_2O_8CaH_4 + 8H_2O = 4(PO_4CaH + 2H_2O).$$

Wenn man mit der Abstumpfung der Säure in der Phosphatlösung noch vorsichtiger zu Werke geht, erhält man, wenn nicht sämtlichen, so doch den größten Teil der Phosphorsäure in Form von halbsaurem Phosphate.

Auf den landwirtschaftlichen Wert dieses Phosphates werden wir am Schlusse dieses Abschnittes zurückkommen.

Fabrikanten geringerer Sorten des Leimkalkes bringen oft denselben gar nicht in den Handel, sondern mahlen ihn mit den getrockneten, stickstoffhaltigen Rückständen der Leimbereitung (dem sogen. Leimsatz, bestehend aus Haaren, häutigen Teilen, Knochenresten ꝛc.) zusammen und suchen das Gemisch direkt an den Landwirt zu verkaufen. Über den Wert dieses Produktes werde ich ebenfalls später sprechen.

4. Die Thomasschlacke. Ein anderes hierher gehöriges Kunstprodukt ist die jetzt in großen Mengen in den Handel kommende Thomasschlacke. Dieselbe wird bei der Darstellung von phosphorfreiem Stahl als Nebenprodukt gewonnen. Dieses Verfahren ist eine Verbesserung des Bessemer-Prozesses und wurde im Jahre 1879 den Engländern Thomas und Gilchrist patentiert. Es besteht darin, daß man die sog. Bessemer-Birnen, große birnenförmige, um eine horizontale Achse drehbare Gefäße, in denen das zu reinigende Eisen geschmolzen wird, mit aus Dolomit und Theer bereiteten Steinen auskleidet. Bläst man nun, nach dem bekannten Bessemer-Verfahren, atmosphärische Luft in die geschmolzene Eisenmasse, so werden die Verunreinigungen derselben durch den Sauerstoff oxydiert, das im Eisen

enthaltene Mangan wird zu Manganoxyd, Silicium zu Kieselsäure, der Kohlenstoff zu Kohlensäure und endlich verbrennt auch der Phosphor zu Phosphorsäure. Der in der Auskleidung der Birne enthaltene Kalk verbindet sich mit dieser Phosphorsäure zu phosphorsaurem Kalk, der sich mit den übrigen ausgeschiedenen Stoffen zusammen als Schlacke auf der Oberfläche der Schmelze ansammelt. Damit die Phosphorsäure den zu ihrer Bindung nötigen Kalk nicht ausschließlich aus den zur Auskleidung der Birne verwendeten Steinen zu nehmen hat, die dadurch sehr angegriffen werden, setzt man der Beschickung von vornherein einen gewissen Prozentsatz an Kalk zu.

Nach Beendigung des Reinigungs-Prozesses wird durch Neigen der Birne die Schlacke abgegossen und auf die Halde gefahren. Es ist dies die Thomasschlacke, die in ihrer ursprünglichen Form schwärzlich grüne, blasige Massen darstellt. Dieselbe wird für den Handel durch Aussuchen der Eisenteile und Mahlen hergerichtet (Thomasschlackenmehl).

Selbstverständlich, der Herstellungsweise entsprechend, ist die Thomasschlacke sehr verschiedenartig zusammengesetzt, da das Roheisen die Verunreinigungen in wechselndem Verhältnisse enthält.

Nach P. Wagner ist die mittlere Zusammensetzung ungefähr

17 % Phosphorsäure
40 „ Kalk, an Phosphorsäure, Kieselsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden
15 „ freier Kalk
12 „ Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Eine vollständige Analyse von Thomasschlacke findet sich im Handbuche für chem. Technologie von Dr. Ferd. Fischer, dieselbe ergab:

Phosphorsäure . .	15,75	%
Kalk	44,00	„
Magnesia	2,80	„
Manganoxydul . .	4,60	„
Thonerde	7,50	„
Eisenoxydul . . .	4,53	„
Eisenoxyd	1,64	„
Kieselsäure . . .	17,40	„
metall. Eisen . . .	4,63	„

Durch Verminderung des Kalkzusatzes zur Schmelze hat man in neuerer Zeit den Phosphorsäuregehalt der Schlacke erhöht. In Deutschland hat man solche von 25—26 % Phosphorsäure.

In neuester Zeit werden Versuche gemacht, die Thomasschlacke mit Kieselsäure (Quarzsand) oder auch mit kieselsauren Alkalien (Wasserglas) zusammen zu schmelzen, da man entdeckt hat, daß dadurch die Löslichkeit der Phosphorsäure für die Pflanzenwurzeln erhöht wird.

2. Klasse:

Die Superphosphate (saurer phosphorsaurer Kalk).

Der erste Versuch, den in der Natur vorkommenden basisch phosphorsauren Kalk in lösliches Phosphat zu verwandeln und als solches zur Düngung zu verwenden, wurde von Liebig angeregt. Derselbe machte im Jahre 1840 den Vorschlag, die Wirksamkeit des Knochenmehles durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure zu erhöhen. Wurde auch anfangs diese Idee als theoretische Spielerei beiseite geschoben, so versuchte man sie doch bald wenigstens auf mineralische Phosphate anzuwenden. Das Verdienst dieses ersten Schrittes gebührt dem Landwirte Mr. Fleming zu Barrochan in England. Er verwandelte, nicht in einer Fabrik, sondern auf seiner Scheunentenne, englische Koprolithen in Superphosphate (1841) und erzielte mit dem so hergestellten Dünger auf seinem Acker so bedeutende Erfolge, daß er sehr bald Nachfolger fand. Der Knochenmehlfabrikant Lawes war der erste, der es 1843 versuchte, Superphosphat in größtem Maßstabe als Handelsware herzustellen. So wurde durch diesen einen Gedanken Liebigs nicht die Düngerindustrie in neue Bahnen gelenkt, nein, sie wurde ganz neu geschaffen; aber, wie das nur zu oft vorgekommen ist, hatten nicht die deutsche Industrie und die deutsche Landwirthschaft den Nutzen davon, die Idee mußte nach England auswandern und kehrte von dort aus später, ins Praktische übertragen, zu uns zurück. Erst im Jahre 1850 entstand in Deutschland, und zwar in Lehrte, die erste Superphosphatfabrik.

Die **Herstellung der Superphosphate,** man nennt das technisch das „Aufschließen" der Rohphosphate, ist nichts weiter als das Löslichmachen der in den letzteren enthaltenen Phosphorsäure durch Mischen derselben mit Schwefelsäure, d. i. durch Verwandlung des unlöslichen basisch phosphorsauren Kalkes in das lösliche saure Phosphat. Es wäre dies ein sehr einfaches Geschäft, hätte man es stets nur mit reinen Kalkphosphaten zu thun.

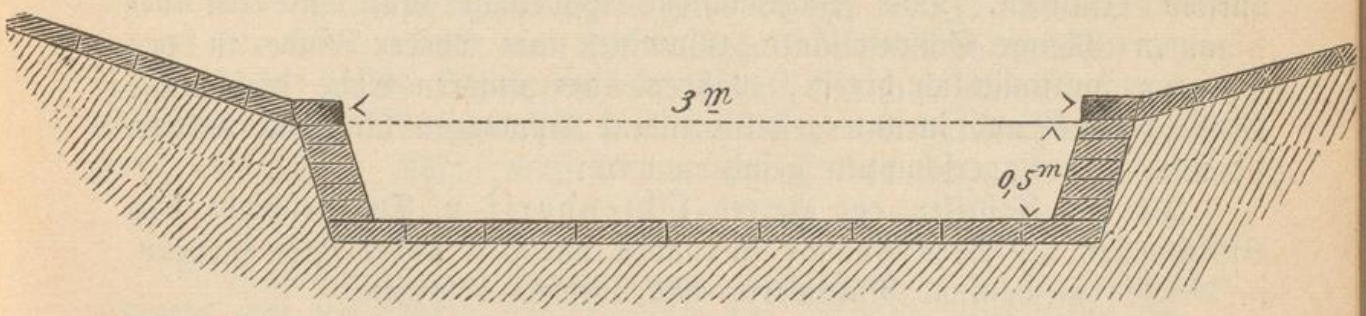


Fig 2.

Die früher beschriebenen Rohmaterialien sind aber, abgesehen vom kohlensauren Kalke, zum großen Teile mit Verunreinigungen behaftet, die mehr oder weniger störend in den Aufschließungsprozeß eingreifen, vor allem, mit halbsaurem Magnesiumphosphat, Eisenoxyd, Thon, Fluorcalcium u. s. w.

Das eigentliche Aufschließen besteht, wie schon angedeutet, in einem Mischen des rohen Phosphates mit Schwefelsäure in bestimmten Verhältnissen.

Man nimmt diese Arbeit am einfachsten in Gruben vor, die in die Erde eingelassen sind. Als praktischste Anlage bewähren sich kreisrunde Gruben von ca. 3 m Durchmesser, die mit gut gebrannten Mauersteinen und gewöhnlichem Kalkmörtel ausgemauert sind. Der Querdurchschnitt derselben ist in Figur 2 dargestellt. Die Umfassungsmauer ist ca. 0,5 m hoch, einen halben Stein stark und etwas abgeböscht. Der Haltbarkeit wegen besteht der Rand der Grube aus einer sogenannten Rollschicht, an welche sich daun 1—2 m um diese herum eine Pflasterschicht anschließt, die nach innen etwas Fall hat. In diese Grube, die ca. 30 Ctr. Rohmaterial faßt, bringt man nun die zum Aufschließen einer bestimmten Menge des Phosphates nötige Schwefelsäure, und streut dann das am Rande aufgeschüttete, abgewogene Rohmaterial über die ganze Oberfläche der Säure möglichst rasch und gleichmäßig hin, während ein Arbeiter mit einer sogenannten Kalkschlägerhacke (Figur 3) kräftig umrührt. Ich habe auf diese Weise stets ein viel gleichmäßigeres Produkt erhalten, als wenn ich, wie es häufig geschieht, das trockene Material mit Säure übergoß.

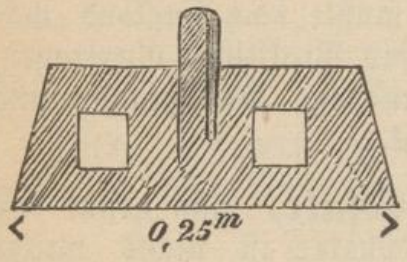


Fig. 3.

In der Fabrik von Lawes bei London wird die Mischung in schrägliegenden, bleiernen Cylindern vermittelst einer sich drehenden, und das Material dabei fortschiebenden Schnecke bewerkstelligt. Ähnliche Mischmaschinen sind seitdem in den meisten größten Fabriken eingeführt, weil sie die Arbeit sehr erleichtern und eine sehr starke Produktion erlauben. Das feingemahlene Phosphat läuft mit der bestimmten Menge Schwefelsäure zusammen am oberen Ende in den Cylinder kontinuierlich hinein, während am unteren Ende die breiige Masse heraus- und in untergestellte eiserne Kippwagen läuft, in welchen sie nach dem Lagerschuppen gefahren wird.

In den Fabriken der Herren Ohlendorff u. Co. geschieht das Aufschließen des Peru-Guanos in runden, mit Blei ausgelegten Gruben, in welchen mechanische Rührwerke das Mischen besorgen.

Von den drei erwähnten Systemen hat ein jedes seine Vorzüge und seine Schattenseiten. Was man bei den Mischmaschinen an Arbeits-

löhnen spart, setzt man, im Verhältnis zu den einfachen Mischgruben, an Reparaturkosten, Zinsen und Amortisation für die teure Anlage wieder zu. In der Leistungsfähigkeit sind wohl alle drei Systeme einander gleich, da man ja nur die Anzahl der Gruben zu vermehren braucht, wenn man mit diesen ein größeres Quantum fabrizieren will.

Die chemischen Vorgänge beim Aufschließen von reinen Kalkphosphaten, zu denen nur die Knochenphosphate und echten Phosphorite zu rechnen sind, sind im ganzen einfach: Mischt man ein Molekül basisch phosphorsauren Kalkes ($(PO_4)_2 Ca_3$) mit zwei Molekülen Schwefelsäure ($SO_4 . H_2$), so bildet sich einerseits saures, also lösliches Kalkphosphat ($(PO_4)_2 Ca H_4$) (siehe Seite 39), andererseits schwefelsaurer Kalk. Der Prozeß läßt sich durch die Gleichung

$$(PO_4)_2 Ca_3 + 2(SO_4 H_2) = (PO_4)_2 Ca H_4 + 2(SO_4 Ca)$$

ausdrücken.

Man entzieht dem basischen Phosphate zwei Atome Calcium, die, in die Schwefelsäure eintretend, schwefelsauren Kalk bilden, und ersetzt dieselben durch zwei Atome Wasserstoff.

Enthält das fragliche Rohmaterial, was meistens der Fall ist, kohlensauren Kalk, so bildet sich aus diesem schwefelsaurer Kalk unter Austritt von Kohlensäure, und zwar nach der Gleichung

$$CO_3 Ca + SO_4 H_2 = SO_4 Ca + H_2 O + CO_2.$$

Es würde dabei auch Wasser frei werden, wenn der schwefelsaure Kalk nicht eine große Verwandtschaft zu demselben hätte, so daß er sich, sofort bei der Entstehung, mit demselben unter Bildung von Gips verbindet.

Wie der kohlensaure, so verhält sich auch der Ätzkalk. Derselbe vereinigt sich mit Schwefelsäurehydrat zu einem Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Gips:

$$Ca O + SO_4 H_2 = SO_4 Ca + H_2 O.$$

Nach diesen Gleichungen kann man sich leicht mit Hilfe der Äquivalenttafel am Schlusse des Werkes die zum Aufschließen eines Zentners irgend eines (rein kalkigen) Phosphates nötige Menge Schwefelsäurehydrat berechnen, sobald man dessen Gehalt an basisch phosphorsaurem Kalke (resp. dessen Phosphorsäure-Gehalt)*), an kohlensaurem und eventl. an Ätzkalk kennt. Die Ermittelung der Gehaltszahlen geschieht durch Analyse. Wir müssen in betreff der hier einschlagenden

---

*) Im Düngerhandel bezeichnet man, entsprechend der älteren chemischen Theorie, mit dem Namen Phosphorsäure das Anhydrit dieser Säure ($P_2 O_5$) (S. 35) und berechnet auch die Analysen danach. Diesen Gebrauch müssen wir, um Irrungen zu vermeiden, hier beibehalten.

Methoden auf die betreffenden Lehrbücher verweisen. Als Beispiel diene eine Knochenasche, in welcher man gefunden habe möge

73,99 Proz. basisch phosphorsauren Kalk, = 33,89 P_2O_5
3,10 „ kohlensauren Kalk,
0,21 „ Ätzkalk.

Nach den obigen Formeln kann man nun unter Benützung der am Schlusse dieses Werkchens beigegebenen Tafel der Atomgewichte die Menge von Schwefelsäurehydrat (SO_4H_2) oder da man im Handel stets mit Schwefelsäureanhydrit (SO_3) rechnet von diesem, berechnen, welche zur Verwandlung des basischen Kalkphosphates in saures Phosphat und zur Verwandlung des kohlensauren Kalkes und des Ätzkalkes in schwefelsauren Kalk nötig ist. Danach findet man, daß man

auf 1 Proz. basisches Kalkphosphat 0,6322 Proz. SO_4H_2
oder 0,516 „ SO_3
„ 1 „ Phosphorsäure (P_2O_5) 1,3806 „ SO_4H_2
oder 1,127 „ SO_3
„ 1 „ kohlens. Kalk 0,98 Proz. SO_4H_2 oder 0,80 Proz. SO_3
„ 1 „ Ätzkalk 1,75 „ SO_4H_2 „ 1,43 „ SO_3

Für obiges Beispiel würde man also nötig haben:

$$\begin{aligned} 73{,}99 \times 0{,}516 &= 38{,}18 \\ 3{,}10 \times 0{,}8 &= 2{,}48 \\ 0{,}21 \times 1{,}43 &= 0{,}30 \\ \hline \text{zusammen } 40{,}96 \text{ Proz. } SO_3 \text{ pro Ztr. Rohmaterial.} \end{aligned}$$

Da es etwas umständlich ist, jedesmal die eben ausgeführte Rechnung durchzumachen, so füge ich Hilfstabellen bei, deren Anwendung ich nicht weiter zu erklären brauche:

Teile $(PO_4)_2Ca_3$	gleich Teilen P_2O_5	brauchen zum Aufschließen Teile SO_3	Teile P_2O_5	brauchen zum Aufschließen Teile SO_3	Teile $CaCO_3$	brauchen zum Aufschließen Teile SO_3	Teile CaO	brauchen zum Aufschließen Teile SO_3
1	0,458	0,516	1	1,127	1	0,8	1	1,43
2	0,916	1,032	2	2,253	2	1,6	2	2,86
3	1,374	1,548	3	3,380	3	2,4	3	4,29
4	1,832	2,064	4	4,507	4	3,2	4	5,72
5	2,290	2,580	5	5,634	5	4,0	5	7,15
6	2,748	3,096	6	6,760	6	4,8	6	8,58
7	3,206	3,612	7	7,887	7	5,6	7	10,01
8	3,664	4,128	8	9,014	8	6,4	8	11,44
9	4,122	4,644	9	10,140	9	7,2	9	12,87

Als Schwefelsäure verwendet man nie reine, sondern stets rohe, wie sie von den Fabriken geliefert wird. Es gehen im Handel drei Sorten von verschiedenem Gehalte, nämlich höchst konzentrierte (66° Baumé, meist aber nur 65—66° wiegend), 78—80 Prozent Anhydrit oder 95,5—98 Proz. Schwefelsäurehydrat enthaltend, weniger starke von 60° Baumé mit 64 Proz. SO_3 und schließlich Säure, wie sie aus den Bleikammern abgelassen wird (Kammersäure) von ungefähr 50° Baumé und mit ungefähr 51 Proz. SO_3. Außerdem stehen aber den Fabrikanten noch verschiedene Abfallsäuren, d. h. solche, die in anderen Industrien benutzt und dadurch verunreinigt worden sind, meist zu sehr billigen Preisen zur Verfügung, so z. B. in der Gegend von Weißenfels in Thüringen die Säure, welche zum Raffinieren der Produkte der Solar-Öl-Industrie benutzt worden ist (mit ca. 40 Prozent Säuregehalt), salpetersäurehaltige Schwefelsäure aus Anilinfabriken und dergleichen. Erstere Säure ist durch theerige Produkte verunreinigt und sieht daher schwarz aus; letztere ist verschieden gefärbt und riecht stark nach Salpetersäure und Verbindungen derselben, beide eignen sich aber vorzüglich zum Aufschließen.

Bei Berechnung der zum Aufschließen von Phosphaten nötigen Säure muß man selbstverständlich deren Gehalt an reiner Säure ($SO_4 H_2$ oder SO_3) kennen. Eine Bestimmung desselben auf analytischem Wege ist aber nur bei den zuletzt erwähnten Abfallsäuren nötig; bei den reineren Säuren des Handels genügt es vollständig, wenn man das spezifische Gewicht derselben nach Graden Baumé mittelst einer guten Spindel bestimmt und dann einfach aus nachstehender Tabelle den Gehalt abliest.

Gehalt der verdünnten Schwefelsäure an wasserfreier Säure und an Säurehydat nach Bineau.

Grade nach Baumé	Spezifisches Gewicht	Bei 0°		Bei 15° C	
		100 enthalten		100 enthalten	
		SO_4H_2	SO_3	SO_4H_2	SO_3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,3
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,6	50,0
50	**1,530**	**61,4**	**50,1**	**62,6**	**51,1**
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,3	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	**1,711**	**76,9**	**62,8**	**78,0**	**63,6**
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	**1,830**	**89,1**	**72,2**	**91,8**	**74,9**
65,8	**1,837**	**90,4**	**73,8**	**94,5**	**77,1**
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,63
66,2	1,846	92,5	75,5	—	—
66,4	1,852	95,0	77,5	—	—
66,6	1,857	100,0	81,6	—	—

Beim Vermischen des Rohmaterials mit der Säure tritt heftige Wärmeentwickelung ein. Dabei verdampft viel Wasser und entwickelt sich Kohlensäure oft unter starkem Schäumen, so daß die flüssige Masse über den Grubenrand steigen kann. Bei oben beschriebener Einrichtung kann ein Verlust dadurch nicht entstehen. Nachdem die Mischung einige Zeit tüchtig durchgerührt worden ist, fängt sie an, sich zu verdicken und wird schließlich krümelig. Man wirft sie dann so heiß als möglich aus und bringt sie in einen bedeckten Raum, wo man sie mit anderen gleichartigen Mischungen auf einen Haufen schüttet. In solchen Haufen trocknet das Superphosphat in 8—14 Tagen, ohne wesentliche Mengen Wasser durch Verdunsten zu verlieren. Es wird schließlich noch durch ein nicht zu enges Sandsieb geworfen und ist dann versandtfähig.

Da es beim Mischen vorkommt, daß einige Stellen des Rohmaterials mehr von Säure benetzt werden als andere, so erhält man beim Sieben des Fabrikates stets eine geringe Menge nasser Klumpen. Dieselben werden bei Seite geworfen und der nächsten Mischung ohne weiteres zugesetzt.

Das Trocknen des Superphosphates im Haufen erklärt sich durch die Bildung von schwefelsaurem Kalke, der eine große Neigung hat, sich mit Wasser zu Gips zu verbinden.

Wie wir aus der Reaktionsgleichung für phosphorsauren Kalk (S. 73) ersehen, muß höchst konzentrierte Schwefelsäure, sogenanntes Säurehydrat, auch ohne die Bindung von Wasser durch den Gips schon ein trockenes Produkt geben, weil dabei überhaupt kein Wasser entsteht, und weil sowohl der saure phosphorsaure Kalk, als auch der wasserfreie schwefelsaure Kalk starre Verbindungen sind.

Bei Verwendung weniger concentrierter Säuren jedoch würde das Superphosphat naß bleiben, wenn nicht das Wasser durch den entstehenden schwefelsauren Kalk gebunden würde. Da aber Gips eine ganz bestimmte Verbindung von schwefelsaurem Kalk mit Wasser, nämlich SO_4Ca+2H_2O, ist, so kann beim Aufschließen der Phosphate nur eine ganz bestimmte Menge Wasser gebunden werden; Schwefelsäure, die zu wenig konzentriert ist, muß daher stets ein nasses Superphosphat geben, sehr concentrierte Säure dagegen hat andere Übelstände, besonders den, daß sie der weniger concentrierten gegenüber zu teuer ist. Die richtigste Säure wird immer die sein, welche gerade so viel Wasser enthält, als beim Aufschließen gebunden werden kann. Versuchen wir dieselbe zu berechnen:

Beim Aufschließen chemisch reinen, basischen Kalkphosphates mit chemisch reinem Schwefelsäurehydrat, entsteht nach der öfter schon erwähnten Reaktionsformel saures Phosphat und wasserfreier schwefelsaurer Kalk; letzteres ist aber, nach der Formel für Gips, imstande, auf jedes Molekül zwei Moleküle Wasser zu binden oder, wenn man sich dies auf Grund der Atomgewichtstabelle ausrechnen will, auf 136 Teile schwefel-

sauren Kalk 36 Teile Wasser. Da aber 136 Teile schwefelsaurer Kalk 98 Teilen Schwefelsäurehydrat entsprechen, so wird diejenige Säure, mit reinem basischen Kalkphosphate vermischt, gerade auf trockenen Gips und trockenes Phosphat geben, die auf 98 Teile Säurehydrat 36 Teile Wasser oder in 134 Teilen Säure 98 Teile Hydrat oder in 100 Teilen Säure 73,13 Teile Säurehydrat enthält. Sieht man in obiger Tabelle nach, so ist dies eine Säure, die bei 15° C. annähernd 57° Bé. wiegt und 59,7 % SO_3 enthält.

Nun enthalten aber die natürlichen Phosphate neben phosphorsaurem Kalk stets noch kohlensauren Kalk, für welchen, soll er gerade auf Gips bilden, eine andere Säureconcentration nöthig ist. Aus der oben angegebenen Formel für diesen Vorgang und unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Gipses ersieht man, daß die mit kohlensaurem Kalke ein trockenes Produkt ergebende Säure auf 1 Molekül Säurehydrat nur noch ein Molekül Wasser, oder auf 98 Teile Hydrat 18 Teile Wasser enthalten darf. Eine solche Säure enthält in 100 Teilen 84,5 Teile Hydrat oder 69% SO_3 und wiegt noch obiger Tabelle bei 15° C. ungefähr 63¼° Baumé. Läßt man den nur bei geglühten Phosphaten vorhandenen Ätzkalk und die in unreineren Phosphaten enthaltenen Nebenbestandteile unberücksichtigt, so könnte man aus obigen Zahlen sich die günstigste Concentration der Säure für jeden einzelnen Fall berechnen. Man sieht aber aus nachstehender Tabelle, daß der Gehalt an kohlensaurem Kalk die betreffende Zahl nur wenig beeinflußt:

Wenn auf 100 Teile des im Rohphosphate enthaltenen basischen Kalkphosphates enthalten sind Teile kohlens. Kalk	So hat die günstigste Säure	
	einen Gehalt von % SO_3	eine Concentration von % Baumé bei 15° C.
0	59,70	57 gleich 59,7% SO_3
1	59,82	
5	60,20	
10	60,80	58 gleich 61,0% SO_3
15	61,25	
20	61,66	59 gleich 62,3% SO_3
25	62,11	
30	62,36	

Die günstigste Säure würde daher in allen Fällen etwa eine 58 grädige sein, während 50 grädige eigentlich zu viel Wasser enthält, ein Gemisch aus ihr und 60 grädiger Säure würde ein trockeneres Superphosphat ergeben. Trotzdem zieht man im großen und ganzen die Kammersäure den starken Säuren vor, nicht nur, weil sie ver-

hältnißmäßig billiger ist, sondern auch, weil sie ein äußerlich schöneres Fabrikat erzeugt. Konzentrierte (66°) Säure giebt ein schlechtes und steiniges Superphosphat, vermischt mit nassen Klumpen, weil sie von vorn herein zu heftig auf das Rohmaterial einwirkt, sehr rasch schwefelsauren Kalk bildet, der unaufgeschlossenes Phosphat umhüllt, so daß einige Stellen zu viel, andere zu wenig Schwefelsäure erhalten. Je schwächer die Säure ist, desto langsamer geht die Gipsbildung vor sich, desto sicherer wird auch alles Phosphat aufgeschlossen. Bei Anwendung 50 grädiger Säure behält das Fabrikat allerdings stets einen feuchten Griff, ohne jedoch zu kleben. Es bleibt stets locker und streufähig. Nur für Knochenkohle würde ich 60 grädige Säure empfehlen, da dieselbe ein großes Aufsaugevermögen besitzt und sich deshalb an und für sich schon leichter verarbeitet; je concentrierter aber die Säure ist, also je weniger Wasser man in das Superphosphat hineinbringt, desto hochprozentiger wird dasselbe ausfallen.

Für den Leimkalk, wenn derselbe gut bereitet ist, ist die Berechnung der Schwefelsäure eine andere, wie für die übrigen Knochenphosphate. Derselbe enthält, wie wir gesehen haben, einen großen Teil seiner Phosphorsäure in Form von halbsaurem Phosphat, welches zu seiner Umwandlung in saures Phosphat nur halb so viel Schwefelsäure braucht, wie das basische Salz. So wurden z. B. in einer Fabrik, die vorzugsweise Leimkalk verbraucht, zum Aufschließen von 1 Ctr. Leimkalk von 80 Proz. phosphorsaurem Kalk (sämtliche Phosphorsäure auf basisches Salz berechnet) nur 72 Pfd. 50 grädige Säure verwandt, während man, wäre nur basisches Phosphat vorhanden, 80 Pfd. gebraucht hätte. Durch noch vorsichtigeres Ausfällen des Phosphates würde man wahrscheinlich das Rohprodukt so anreichern können, daß man nur etwas über 40 Pfd. Säure gebrauchen würde.

Das Aufschließen des halbsauren Kalkphosphates geht nach folgender Reactionsgleichung vor sich:

$$2(PO_4.CaH) + SO_4H_2 = (PO_4)_2.CaH_4 + SO_4Ca$$

man braucht also auf 2 Mol. P_2O_5 1 Mol. Schwefelsäurehydrat

oder auf	1	Theil	Phosphorsäure	0,5635	Theile SO_3
	2	"	"	1,1270	" "
	3	"	"	1,6905	" "
	4	"	"	2,2540	" "
	5	"	"	2,8175	" "
	6	"	"	3 3810	" "
	7	"	"	3,9445	" "
	8	"	"	4,5080	" "
	9	"	"	5,0715	" "

Daß auch für das Aufschließen des halbsauren Kalkphosphates die 57 gradige Säure die günstigste ist, lehrt ein einfaches Betrachten der Reactionsgleichung.

Die nur aus reinem basischen Kalkphosphate und kohlensaurem Kalke resp. Ätzkalke bestehenden Phosphate schließen sich, fein gemahlen, außerordentlich leicht auf und ergeben ein trockenes und haltbares Superphosphat. Schwieriger schon verarbeiten sich die Guanophosphate. Dieselben geben, nach obiger Vorschrift aufgeschlossen, meist ein klumpig-feuchtes Produkt, welches künstlich getrocknet werden muß. Der Grund für dieses Verhalten liegt wohl in dem wechselnden, aber ziemlich bedeutenden Gehalte dieser Phosphate an halbsauren Phosphaten (s. Analysen S. 47). Einer der Hauptrepräsentanten dieser Phosphatgruppe war der inzwischen vom Markte verschwundene Mejillones-Guano, der sich seiner Zeit durch besonders schwieriges Aufschließen auszeichnete, im übrigen war er eins der gehaltreichsten und schönsten Rohmaterialien für die Düngerfabrikation, die es gab. Der Mejillones-Guano ist zwar, wie gesagt, vom Markte verschwunden; da aber jeden Tag wieder ein ähnliches Material gefunden und dem Düngermarkte zugeführt werden kann, gebe ich nachstehend den betr. Abschnitt aus den früheren Ausgaben dieses Schriftchens wieder, um die Mühe und die Erfahrungen, die mit demselben gemacht worden sind, in unserer rasch lebenden Zeit nicht verloren gehen zu lassen.

Nach der S. 47 angeführten Analyse von Fresenius enthielt der

Guano 38,4 % Phosphorsäure und
2,0 % kohlensauren Kalk.

Denken wir uns die Phosphorsäure zu basisch phosphorsaurem Kalk verbunden, so würde der betr. Posten Rohmaterial gebrauchen

zum Aufschließen der Phosphorsäure 43,2 % SO_3
zum Binden des kohlensauren Kalkes 1,6 „ „
also zusammen 44,8 % SO_3
oder 87,7 % 50 grädiger Säure (s. obige Tabellen).

Nun enthält der Guano aber in Wirklichkeit 60,6 Proz. bas. Kalkphosphat, welche . . . . . 31,3 Proz. SO_3
18,0 Proz. halbsaur. Magnesia-Phosphat, welche . . . . . 6,0 „ „
2,0 Proz. kohlensauren Kalk, welche . . 1,6 „ „ brauchen,
er braucht also zusammen 38,9 Proz. SO_3
oder 76,1 Proz. 50 grädige Säure.

Man kann nun bei der geringen Zeit, die dem Fabrikchemiker für eine Analyse zu Gebote steht, nicht erwarten, daß er jedesmal eine vollständige Analyse des Rohmaterials vornehme, und daher ist es Gebrauch, daß man die Gesamtmenge der gefundenen Phosphorsäure stets als basisches Kalkphosphat, die Schwefelsäure also wie im ersten Beispiele, berechnet. Eine Übersäuerung um 11 Proz. 50grädiger Säure würde also in diesem Falle stattfinden müssen, und die Folge davon

ist ein nasses klebriges Fabrikat. Wenn auch eine Übersäuerung um 2 bis 3 Proz. nichts schadet, sondern sogar notwendig ist, weil die Verteilung der Säure nie eine ganz gleichmäßige sein kann, so sind 11 Proz. doch unter allen Umständen zu viel.

Wie findet man aber die richtige Menge Säure, ohne eine vollständige Analyse machen zu müssen? Ich habe mich in solchen Fällen stets einer Methode bedient, die ohne Rücksicht auf die im Phosphate vorhandenen Stoffe, nur die zum Aufschließen nötige Säure giebt. Ich will sie hier kurz beschreiben: Man übergießt 20 g des feingeriebenen Phosphates in einen Literkolben mit einer zum Aufschließen mehr als hinreichenden, genau abgewogenen Menge einer nicht zu verdünnten Schwefelsäure (Salpetersäure nur bei Abwesenheit organischer Substanzen und Chlor), deren Gehalt man genau kennt, lasse den Kolben ein bis zwei Stunden im Wasserbade bei etwa 50° stehen, lasse dann erkalten, fülle mit Wasser bis zur Marke auf, schüttle gut um und filtriere. Vom Filtrat nehme man 50 ccm in ein recht helles Becherglas und setzte aus einer Bürette kohlensäurefreie Zehentel-Normal-Kalilauge zu. Die Lösung wird sich durch Ausscheidung von basischem Phosphate trüben, die Trübung aber verschwindet anfangs beim Umschütteln sogleich wieder. Bleibt dieselbe, so ist die Bestimmung beendet. Bei einiger Übung erkennt man diesen Punkt sehr scharf.

Nehmen wir an, die verbrauchte Menge Schwefelsäure hätte 20 g betragen, ihr Gehalt sei 45 Proz. wasserfreie Schwefelsäure, die verbrauchte Kalilösung sei 13,2 ccm, so entsprechen die 50 ccm der ursprünglichen Lösung 1 g des zu untersuchenden Phosphates und ebenso 1 g der 45prozentigen Säure, also 0,45 g SO_3. Dadurch, daß wir bis zur Trübung Kalilauge zugesetzt haben, haben wir jede Spur freier Säure neutralisiert, die saure Reaktion der Lösung rührt jetzt nur noch von aufgelöstem, saurem Phosphate her. Die der verbrauchten Menge Kali entsprechende Schwefelsäure ist also überschüssig zugesetzt gewesen und zwar, da 1 ccm der Kalilösung 0,004 g SO_3 entspricht, 13,2.0,004=0,0528 g SO_3; zieht man diese Zahl ab von der im Ganzen verwendeten Menge von 0,45 g, so bleiben 0,3972 g SO_3 als zum Aufschließen von 1 g Phosphat verbraucht, also 39 72 Proz. oder 77,73 Proz. 50grädiger Säure. Wenn man in dieser Methode Übung erlangt hat, giebt sie für den technischen Betrieb genügend sichere Resultate, nur darf man nie so stark erhitzen, daß außer Kohlensäure noch andere Säuren (Salzsäure, Fluorwasserstoff ꝛc.) entweichen, da man sonst zu leicht hohe Zahlen erhält.

Schlägt man zu der gefundenen Zahl etwa 2 % hinzu und macht dann zur Controle eine Probeaufschließung mit etwa 1 ko Rohmaterial unter längerer künstlicher Erwärmung auf ca. 50°, so wird man sicher gute Resultate erhalten.

Weil s. Z. die Düngerfabrikanten mit dem Mejillones-Guano nicht

fertig wurden, teilten die Importeure desselben ihren Abnehmern eine Methode mit, nach der die Herstellung von Superphosphaten aus ihrem Rohprodukte leicht von statten gehen soll. Dieselbe stammt von Dr. Pieper in Hamburg. Ich teile sie hier wörtlich mit, obgleich ich nie im größeren Maßstabe danach gearbeitet habe, nachdem der erste Versuch ein wenig befriedigendes Resultat ergeben hatte:

„Das erste Erfordernis, wenn die Aufschließung glücken soll, ist, daß der Rohguano fein gemahlen ist. Ich halte es für notwendig, daß der ganze Guano durch ein Sieb gehen muß, dessen Löcher eine Weite von 1 mm haben. Wer eine so feine Ware sich nicht beschaffen kann, stehe lieber vom Aufschließen ab, als daß er durch schlechte Versuche eine gute Ware in Mißkredit bringt."

„Zum Aufschließen habe ich ausschließlich die gewöhnliche 50grädige Schwefelsäure, die sog. Kammersäure, angewendet. Ich habe bei der Fabrikation im großen gefunden, daß es vorteilhaft ist, 1 bis 2 Pfd. Säure mehr zu nehmen, als der Berechnung aus der chemischen Zusammensetzung entspricht. Bei dem gleichmäßigen Gehalt der Rohware schwankt die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure innerhalb enger Grenzen, zwischen 80 bis 85 Grad Säure auf 100 Pfund Guano. Uebrigens kann ich konstatieren, daß der Guano für 1 Pfund Säure mehr oder weniger durchaus nicht empfindlich ist."

„Die ganze abgewogene Schwefelsäure wird in die Grube gegossen und die Hälfte des Guanos aus Säcken oder Körben zugeschüttet. Die Masse, welche siedend heiß ist, wird tüchtig durchgerührt und innig gemischt. In kürzester Zeit ist die Mischung vollendet. Darauf wird die zweite Hälfte unter ununterbrochenem Durchrühren durch Ueberstreuen mit der Schaufel bis auf etwa $^1/_{10}$ von dem ganzen Quantum eingetragen. Es wird zweckmäßig sein, in dieser Periode das Eintragen zwei- bis dreimal auf kurze Zeit zu unterbrechen, damit die Arbeiter Zeit haben, das Eingetragene, so lange noch die Masse halbflüssig ist, durchzurühren. — Erst wenn $^3/_4$ des ganzen Guanos eingetragen sind, beginnt die Masse zähe zu werden und das Umarbeiten wird schwierig. Man vermeide in dieser Periode ein unnützes Drücken und Kneten der Masse, da das Mischen dadurch nicht gründlicher, die Schwierigkeit des Umarbeitens aber durch die wachsende Zähigkeit größer wird. Durch einigermaßen vorsichtiges Arbeiten mit nicht zu schweren, durchlässigen, harkenähnlichen Geräten, erhält man, nachdem alles bis auf $^1/_{10}$ gemischt ist, eine lockere, heiße Masse. Diese wird möglichst geebnet, mit dem zurückgelassenen $^1/_{10}$ Guano überstreut und der Haufen dann 5 bis 10 Minuten sich selbst überlassen. Während der Ruhezeit findet in dem aufgeschlossenen Guano eine energische Thätigkeit statt, die Temperatur steigt über 80° C. sowohl infolge der fortschreitenden chemischen Zersetzung, als auch der schnell vor sich gehenden Gipsbildung. Durch die dünne Guanodecke brechen an vielen Stellen Salzsäure- und

Wasserdämpfe hervor. Darauf wird der dampfende Haufen so lange umgeschaufelt, als noch roher, von der Säure nicht angegriffener Guano wahrnehmbar ist. Bei dem geringen Quantum Guano, welches übergestreut ist, genügt erfahrungsmäßig ein zweimaliges oder höchstens dreimaliges Umschaufeln."

„Das Superphosphat ist in diesem Stadium pulverig und fast knollenfrei."

„Über die weitere Behandlung des Superphosphats lassen sich allgemein zutreffende Vorschriften nicht mehr geben, da die besonderen Verhältnisse und Einrichtungen jeder Fabrik in Betracht gezogen werden müssen."*)

Pieper stellt demnach zuerst ein übersäuertes Superphosphat dar und stumpft die freie Phosphorsäure desselben alsdann mit Guano wieder ab, gerade in derselben Weise, wie ich dies bei meiner weiter unten zu beschreibenden Methode für Phosphorit thue. Eine wissenschaftliche Erklärung seines Prozesses giebt Pieper nicht und ist der Zweck des allmählichen Guanozusatzes auch schwer zu finden. Jeder Fabrikant muß daher selbst prüfen, ob die Methode ausführbar ist oder nicht.

Ich selbst habe große Mengen dieses Materials zu einem vorzüglichen Produkte verarbeitet, indem ich eine Abfallschwefelsäure verwandte, die mir in größeren Quantitäten zur Verfügung stand, nämlich Schwefelsäure, die zum Nitrieren in Anilinfabriken gebraucht gewesen war. Dieselbe enthält ca. 57—60 Proz. Säure, als wasserfreie Schwefelsäure berechnet inkl. 1—1½ Proz. Salpetersäure**) Ich erhielt mit derselben selbst bei Übersäuerung um 5 Proz. noch ein pulveriges, nebenbei sehr hochprozentiges Fabrikat.

Für die Erklärung der ausgezeichneten Wirkung dieser Säure kommen zwei Faktoren in Betracht, ihre Konzentration und ihr Salpetersäuregehalt. Wie wir oben berechnet haben, enthält Schwefelsäure von 57° Bé oder 59,7 Proz. Schwefelsäureanhydrit gerade diejenige Menge von Wasser, die bei der Bereitung von Superphosphat (aus bas. Kalkphosphat) gebunden werden kann. Nun kommt der Gehalt unserer Rückstandsäure sehr nahe an den der 57 grädigen Säure heran, und sie wird daher schon aus diesem Grunde ein trockenes Fabrikat geben, ohne auf der anderen Seite in den schon erwähnten Fehler der konzentrierten Säure zu fallen. In der That erhält man auch mit reiner Schwefelsäure von der Konzentration der Rückstandsäure ein gutes Mejillones-Superphosphat, wenn dasselbe auch nicht ganz so locker und feinpulverig ist, wie das mit der unreinen Säure bereitete.

Daß Salpetersäure und Salzsäure oder auch Salze derselben

*) Landwirtschaftliches Zentralblatt 1873.
**) Auch geringe Spuren von Nitrobenzol.

trocknend auf alle Superphosphate wirken, ist eine alte Erfahrung der Fabrikanten: Dr. L. Meyn hat daher auch durch Zusatz von $1^1/_2$ Proz. Chilisalpeter zu 50grädiger Schwefelsäure vor der Mischung derselben mit Mejillones-Guano ein trockenes, pulveriges Produkt erhalten.

Als Grund für diese Wirkung der fraglichen Säuren wird gewöhnlich die Leichtlöslichkeit ihrer Kalksalze, des salpetersauren Kalkes und des Chlorcalciums, angegeben, es soll dadurch die Einwirkung der Säure auf den phosphorsauren Kalk und infolgedessen das Trocknen des Superphosphates beschleunigt werden. Diese Erklärung scheint mir aber nicht ganz stichhaltig zu sein.

Ich suche sie anderswo: Setzt man nämlich zu einer konzentrierten Lösung von regelrecht bereitetem Superphosphate nicht zu verdünnte Schwefelsäure, so wird sich Gips ausscheiden, weil Schwefelsäure im Stande ist, das saure Kalkphosphat unter Bildung von freier Phosphorsäure zu zersetzen. Die Einwirkung der Salpeter- oder Salzsäure auf phosphorsaurem Kalk geht aber nie weiter, als bis zur Erzeugung von saurem Phosphat (S. 40); freie Phosphorsäure wird durch dieselben nicht erzeugt, dieser aber ist es gerade, die die Superphosphate naß und schmierig macht, ja die oft bewirkt, daß sie an der Luft anstatt trockener, nässer werden. Es wird nun jedem einleuchten, daß bei Anwendung der gemischten Säure ebenfalls keine Phosphorsäure frei werden kann. Denken wir uns z. B., es befände sich an irgend einer Stelle der Superphosphatmischung etwas überschüssige Säure, so wird dieselbe stets in Form von freier Salz- oder Salpetersäure vorhanden sein, wenn der Zusatz an diesen nicht zu unbedeutend oder der Schwefelsäureüberschuß zu groß war, denn freie Schwefelsäure würde dieselben aus ihrer Verbindung mit Kalk, unter Gipsbildung stets wieder frei machen. Ein Superphosphat mag aber freie Salz- oder Salpetersäure enthalten, so viel es will, es wird nie dadurch naß und schmierig werden.

Am schwierigsten von allen Phosphaten sind die mineralischen aufzuschließen, besonders sobald sie, wie der frühere Lahn-Phosphorit oder die Koprolithen, bedeutende Mengen Eisenoxyd oder Thonerde enthalten. Die reineren Phosphorite (Estremadura-Phosphorit, Apatit u. s. w.) machen wesentlich nur durch ihre große Dichtigkeit, die eine besonders feine und dabei schwierige Mahlung für die Aufschließarbeit bedingt, Schwierigkeiten, die unreineren aber schließen sich nur schwierig vollständig auf, d. h. die aus denselben dargestellten Superphosphate haben das Bestreben, beim Lagern an Gehalt an löslicher Phosphorsäure zu verlieren, oder wie man sich allgemein ausdrückt, zurück zu gehen. Dieses Zurückgehen der Superphosphate bringt viele, sonst wertvolle Phosphate bei Landwirten und Fabrikanten in Mißcredit und erschwert die Hebung mancher in der Erde vergrabener Phosphatschätze.

Das Zurückgehen der Superphosphate beruht stets auf einer

unvollkommenen Aufschließung, es tritt stets ein, wenn in dem fertigen Produkte noch Stoffe vorhanden sind, die von saurem phosphorsaurem Kalke angegriffen werden; dabei bildet sich aus letzterem stets halbsaures Phosphat. Diese angreifbaren Stoffe sind sehr verschiedener Natur; selbst reine Kalkphosphate gehen zurück, wenn man zu wenig Säure verwendet, so daß dieselben nach dem Aufschließen noch basisch phosphorsauren Kalk enthalten, indem sich der gebildete saure phosphorsaure Kalk mit dem basisch phosphorsauren Kalke nach der Reaktionsgleichung

$$\underset{\text{saures Phosphat.}}{P_2O_8CaH_4} + \underset{\text{basisches Phosphat.}}{P_2O_8Ca_3} + \underset{\text{Wasser.}}{8H_2O} = \underbrace{4\,(PO_4\,Ca\,H + 2\,H_2O)}_{\text{halbsaures Phosphat.}}$$

zu halbsaurem Phosphate umsetzt. Dieses Zurückgehen kann aber vom Fabrikanten jederzeit durch Sorgfalt beim Aufschließen vermieden werden. Anders ist es, wenn das Rohphosphat stark mit Eisen- und Thonerdeverbindungen verunreinigt ist, wie dies bei vielen mineralischen Phosphaten der Fall ist. Der Typus für solche Rohphosphate war der leider zu Ende gegangene Lahnphosphorit. Nach Schucht*) kommt das Eisen in den Phosphaten als basisch-phosphorsaures Oxyd, seltener als freies Oxyd resp. Oxydul, sowie als kieselsaures Eisenoxyd, die Thonerde mit Kieselsäure verbunden, vor. Einige Phosphate (Redondo-Phosphat) enthalten große Mengen phosphorsaure Thonerde. Denkt man sich nun ein Gemisch von basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd, Eisenoxyd und kieselsaurem Eisenoxyd und befeuchtet dies mit einer Lösung von saurem phosphorsaurem Kalke, so wird bei längerer Einwirkung zunächst das Eisenphosphat, ähnlich wie oben beim basischen Kalkphosphate gezeigt, das saure Kalkphosphat in halbsaures verwandeln und zwar unter gleichzeitiger Aufnahme von Phosphorsäure, ebenso wird das Eisenoxyd wirken, und schließlich wird auch noch das saure Kalkphosphat das kieselsaure Eisenoxyd resp. die kieselsaure Thonerde unter Abscheidung von Kieselsäure angreifen. Diese Art des Zurückgehens tritt stets ein, wenn man bei derartigen Phosphaten den Schwefelsäure-Zusatz (aus dem Gehalte an Phosphorsäure und kohlensaurem Kalke) wie bei den Kalkphosphaten berechnet. Ich wandte daher auch hier mit Vorteil die schon bei den Guano-Phosphaten besprochene Methode an (S. 81),**) indem ich zu dem gefundenen Resultate einen etwas größeren Prozentsatz als bei letzteren erfahrungsgemäß hinzufügte. Die gefundene Menge von Säure ist bei stark verunreinigten Phosphaten oft sehr hoch, so daß dieselbe, mit dem Phosphate gemischt, einen Brei ergiebt,

*) Die Fabrikation des Superphosphates ꝛc. Braunschweig, 1894.

**) Man löst jedoch nicht zum Liter, sondern nur zu 250 CC.

dessen Trockenwerden man nicht abwarten kann. Ich habe jedoch ein trockenes Superphosphat in nachstehender Weise erhalten:

Ich bestimmte zunächst nach obiger Methode die zum Aufschließen von 20 Ztr. des unreinen Phosphates und ebenso aus der Analyse die für 10 Ztr. eines guten Knochenphosphates nötige Säure, es sei dies für ersteres 21 Ztr., für letzteres 8,5 Ztr., also zusammen 29,5 Ztr. 50grädige Säure. Diese ganze Säuremenge erhitze man in einer Blei- oder gußeisernen Pfanne bis nahe zum Kochen, lasse die heiße Säure in eine Mischgrube und rühre die 20 Ztr. feines Phosphatmehl sorgfältig ein. Man kann das direkte Erhitzen der Säure vermeiden, wenn man 66grädige Säure in der Mischgrube mit so viel Wasser mischt, daß 50grädige Säure entsteht; die Säure wird dann von selbst heiß. Dabei muß die Vorsicht gebraucht werden, das Wasser zuerst in die Grube zu lassen, um Verletzungen der Arbeiter zu vermeiden.

Es ist sehr vorteilhaft, quer über die Grube ein Sieb zu stellen und den Phosphorit*) da hindurch zu werfen, weil dann die Mischung außerordentlich gleichmäßig wird.

Beim Einrühren des Phosphorits steigt die ganze Masse sehr stark und entwickelt große Massen von Kohlensäure, Flußsäure und oft auch Chlor (herrührend aus dem Braunsteingehalte des Minerals), weswegen die ganze Operation im Freien vorgenommen werden muß. Auch ein violettrotes, rasch wieder verschwindendes Gas habe ich dabei zuweilen aufsteigen sehen (Jod). Sobald die heftigste Reaktion vorüber ist, rührt man die Knochenkohle ein. Die Masse, die bisher einen sehr dünnen Brei bildete, wird jetzt rasch steif und krümelig und kann zum Trocknen auf Haufen geworfen werden. Es hat sich stets, auch bei gewöhnlichem Superphosphate, als praktisch erwiesen, das noch nasse Fabrikat gegen eine feste Wand zu werfen, so daß es locker auf den Haufen fällt. Man erhält dann sehr wenig nasse Klumpen. Auch ist es nicht zu verwerfen, der Schwefelsäure eine geringe Menge Chilisalpeter oder, wo man es haben kann, salpetersäurehaltige (Anilin-) Rückstandsäure zuzusetzen.

Es ist selbstverständlich, daß man das Verhältnis zwischen Phosphorit und Knochenkohle beliebig variieren kann. Auch kann man an Stelle der letzteren irgend ein anderes, leicht aufschließbares und trockenes Superphosphat gebendes Kalkphosphat und an Stelle der Kammersäure die entsprechende Menge einer stärkeren Säure verwenden; eine etwas hochprozentige Säure, etwa von 55—57° Baumé, trägt sogar bedeutend zum raschen Trocknen des Superphosphates bei.

---

*) Die Methode war ursprünglich für den Lahnphosphorit bestimmt, eignet sich aber selbstverständlich auch für ihm ähnliche Phosphate.

Die Theorie dieser Methode ist einfach und geht im Grunde genommen aus dem früher Gesagten hervor. Durch die überschüssige, heiße Säure wird nicht nur alles Kalkphosphat zersetzt, sondern auch die ganze Menge des in Säuren löslichen Eisenoxydes aufgelöst. Würde man nur so viel heiße Säure anwenden, als gerade zum vollständigen Aufschließen des Phosphorits nötig wäre, also im obigen Beispiele 21 Ztr., und auf den Zusatz von Kalkphosphat verzichten, so würde man allerdings ebenfalls sämtliches Eisenoxyd auflösen, es würde sich aber durch den Einfluß der Hitze alsbald freie Phosphorsäure und basisches Eisenphosphat bilden (s. oben), ein großer Teil der Phosphorsäure würde für das Superphosphat verloren sein.

Die überschüssigen 8,50 Ztr. Säure halten aber das Eisenoxyd selbst in der Hitze in Lösung und werden dann nachträglich durch Knochenkohle wieder abgestumpft, wobei sich die Hitze nicht bis zur Zersetzung des sauren Eisenphosphates steigert.

Das fertige Fabrikat hat, wie die meisten guten Superphosphate, einen etwas feuchten Griff, ist aber sehr locker und streufähig. Es läßt sich an der Luft staubtrocken machen, künstliche Erwärmung ist natürlich zu vermeiden.

Hauptsache bei dieser Methode ist selbstverständlich eine höchst genaue Bestimmung der nötigen Säuremenge. Ich stellte nach ihr im November 1871 gegen 5000 Ztr. Superphosphat her, in welchem ich 12,5 Proz. lösliche und 0,6 Proz. unlösliche Phosphorsäure fand. Im Mai 1873, also über $1^1/_4$ Jahre später, fand ich in derselben Probe 12,6 Proz. lösliche Phosphorsäure.

In seiner schon erwähnten Schrift stellt Schucht eine Reihe von Ansichten verschiedener Chemiker über die Ursachen des Zurückgehens zusammen, von denen aber nur die von Erlenmeyer einiges Interesse hat. Derselbe nimmt an, daß sich das saure phosphorsaure Eisenoxyd allmählich in ein schwerlösliches Phosphat, das sogenannte Winkler'sche Salz, F_2O_3, $2P_2O_5 + 8H_2O$, und freie Phosphorsäure zersetze. Ich halte diese Art des Zurückgehens der eisenoxydhaltigen Superphosphate nach den soeben besprochenen Erfahrungen mit Lahnphosphorit für nicht sehr wahrscheinlich.

Ein interessantes Verfahren, aus stark eisenhaltigem Rohmaterial haltbare Superphosphate zu bereiten, hat Schucht erfunden. Es würde zu weit führen, dasselbe ausführlich zu beschreiben; es beruht auf der Beobachtung, daß saures phosphorsaures Eisenoxydul eine beständige Verbindung ist, und daß sich schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, im Gegensatze zu anderen Eisenoxydulsalzen, nur äußerst langsam zu Oxydsalz oxydiert. Schucht schließt daher die betreffenden Phosphate bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak auf und be-

handelt das erzeugte Ammoniaksuperphosphat mit schwefeliger Säure, um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduzieren.

Seit einer Reihe von Jahren fabriziert man aus eisenhaltigen Phosphaten vielfach sogenannte Doppelsuperphosphate. Behandelt man (nach Graham) solche Phosphate mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure, so löst sich wesentlich nur Phosphorsäure, resp. saurer phosphorsaurer Kalk. Eisenoxyd, Thonerde, kieselsaure Salze und Gips bleiben im Rückstande. Verwendet man anderthalb mal so viel SO_3, als man zum Aufschließen des Phosphates gebraucht haben würde, so erhält man nicht saures Kalkphosphat, sondern Phosphorsäure in Lösung. Nach Schucht rührt man das fein gemahlene Phosphat in einem mit Rührwerk versehenen Bottich etwa $^1/_2$ Stunde lang mit der nötigen Menge 10—16 prozentiger Schwefelsäure, trennt dann durch Filterpressen den Rückstand von der Phosphorsäurelösung und dampft letztere in Abdampföfen mit Oberfeuerung bis auf ca. 50 Proz. P_2O_5 ein. Der Schlamm in den Filterpressen wird ausgewaschen. Die dabei entstehende verdünnte Phosphorsäurelösung wird zum Verdünnen der Schwefelsäure für einen neuen Prozeß verwendet, während der Rückstand an der Luft getrocknet und als Phosphatgips oder, wenn er noch lösliche Phosphorsäure enthält, als Superphosphatgips verkauft wird. Derselbe findet seine Verwendung als Einstreu in den Ställen, da er sehr geeignet ist, das aus dem Stalldünger sich entwickelnde kohlensaure Ammoniak zu binden. Zu diesem Zwecke eignet er sich deshalb vorzüglich, weil der in ihm enthaltene Gips sehr fein zerteilt ist und sich infolgedessen mit dem kohlensauren Ammoniak leicht und rasch zu kohlensaurem Kalke und schwefelsaurem Ammoniak umsetzt.

Früher stellte man aus der konzentrierten Phosphorsäurelösung verkäufliche Produkte her, indem man sie von Torf, Sägespähnen oder Kieselguhr aufsaugen ließ, doch scheint sich diese Methode nicht bewährt zu haben. Jetzt benutzt man dieselbe zum Aufschließen von guten, hochprozentigen Kalkphosphaten (Guanos, Knochenkohle 2c.) und stellt so sehr hochprozentige sogenannte Doppelsuperphospate her. Der Vorgang bei dieser Aufschließung ist ein sehr einfacher:

$$1)\quad \underset{\text{bas. phosphors. Kalk}}{(PO_4)_2\,Ca_3} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{4\,H_3\,PO_4} = \underbrace{3\,(P_2\,O_8\,Ca\,H_4)}_{\text{saures Phosphat}}$$

$$2)\quad \underset{\text{kohlens. Kalk}}{Ca\,CO_3} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{2\,(H_3\,PO_4)} = \underbrace{P_2\,O_8\,Ca\,H_4}_{\text{saures Phosphat}} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C\,O_2} + H_2\,O.$$

Auf 1 Teil basisch phosphors. Kalk braucht man 0,916 Teile P_2O_5
" 1 " kohlensauren Kalk " " 1,420 " " "

Da bei der Herstellung der Doppelsuperphosphate keine Schwefelsäure verwendet wird, können dieselben keine wesentlichen Mengen von Gips enthalten, die wasserbindende Kraft desselben fehlt also hier.

Daher trocknen diese Fabrikate nicht von selbst, sondern müssen künstlich getrocknet und nachher vermittelst des Desintegrators (s. später) zerkleinert werden. Da ihnen das Eisen fehlt, ist ihre Haltbarkeit, vorausgesetzt, daß sie vollkommen aufgeschlossen sind, von unbegrenzter Dauer.

Beim Trocknen der Superphosphate ist jedoch eine gewisse Vorsicht nötig. Nach Crispo verwandelt sich dabei, wenn die Temperatur zu hoch ist, die Phosphorsäure in Metaphosphorsäure (s. S. 37) und zwar werden bei dreistündigem Trocknen bei 150° C. etwa 10 Prozent, bei 200° C. sogar 90 Prozent aller vorhandenen Orthophosphorsäure in Metaphosphorsäure verwandelt. Bei der Analyse solcher überhitzter Superphosphate findet man die Metaphosphorsäure nur dann, wenn die Lösung derselben mit Salpetersäure gekocht wird, sodaß dadurch leicht Differenzen zwischen dem Käufer und dem Verkäufer entstehen, außerdem aber ist es durchaus noch nicht erwiesen, ob die Metaphosphorsäure überhaupt einen Wert für die Landwirtschaft hat.

Auf eine andere Verwendung der aus geringen Phosphaten hergestellten Phosphorsäurelösung werden wir in einem späteren Abschnitte zurückkommen.

Wert und Verwendung der Phosphate in der Landwirtschaft.

Wie wir in dem eben behandelten Abschnitte gesehen haben, steht dem Landwirte für die Ernährung seiner Pflanzen die Phosphorsäure in den verschiedensten Gestalten zur Verfügung, in der Form roher und gemahlener Mineralphosphate des verschiedensten Ursprunges, als Guano-Phosphate, als Abfälle verschiedener Industrien, als Thomasschlacke und als Superphosphat, ja in letzteren ist sie sogar oft in zwei oder drei Formen zugleich, nämlich als wasserlösliche, zurückgegangene und wohl auch unaufgeschlossene Phosphorsäure vorhanden.

Rein chemisch betrachtet ist die, hier allein in Frage kommende, gewöhnliche oder Ortho-Phosphorsäure immer dieselbe, ob sie sich im Apatit, in der Knochenkohle oder im Superphosphat befindet, für die Düngung des Ackerbodens aber haben alle diese Formen verschiedene Werte und zwar je nach dem Grade ihrer Löslichkeit für die Pflanze.

Die Pflanze, soweit sie für den Landwirt in Betracht kommt, besitzt keine Organ für die Aufnahme fester Nahrungsstoffe, alles, was sie braucht, muß sie in Lösung oder in Gasform aufnehmen. Von diesem Gedanken ging Liebig aus, als er vorschlug, die Phosphorsäure des Knochenmehles durch Schwefelsäure löslich zu machen und diese Vorstellung hegt Jeder unwillkürlich, wenn er Superphospat zur Düngung seines Ackers verwendet. Im Grunde liegen die Verhältnisse aber doch etwas anders. Befeuchtet man Ackererde mit einer Superphosphatlösung, so kann man kurze Zeit darauf wasserlösliche Phos-

phorsäure in derselben nicht mehr nachweisen, ebenso ist es, wenn man mit Superphosphat gedüngten Acker bald nach der Düngung untersucht, voransgesetzt, daß genügende Feuchtigkeit zur Lösung des sauren Phosphates vorhanden war. Die lösliche Phosphorsäure ist, wie man es nennt, vom Boden absorbiert (S. 13), sie ist durch die Einwirkung basischer Körper, von denen in jedem gesunden Boden große Mengen vorhanden sind, in schwer lösliches Phosphat verwandelt. Es ist dies im Grunde derselbe Prozeß, den wir bei dem Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten kennen gelernt haben. In erster Linie wird wohl der kohlensaure Kalk des Bodens auf das saure Kalkphosphat wirken, indem er dasselbe glatt auf in halbsaures Phosphat verwandelt, doch können ebenso kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, basisches Eisenphosphat und zersetzbare Kieselsäureverbindungen des Eisenoxyds und der Thonerde an der Bindung der Phosphorsäure teilnehmen. Die dem Boden frisch zugeführte lösliche Phosphorsäure geht also sofort in den Zustand der zurückgegangenen über, ehe sie überhaupt mit den Pflanzenwurzeln in Berührung kommt. Man könnte danach wohl auf den Gedanken kommen, es sei ganz überflüssig, die Phosphorsäure erst mit vielen Kosten wasserlöslich zu machen und sie nachher im Boden wieder unlöslich zu werden zu lassen und in der That hat auch J. H. Vogel *) vor einigen Jahren vorgeschlagen, die sehr unreinen, eisenreichen Phosphate nur mit so viel Schwefelsäure zu behandeln, daß ausschließlich halbsaure Phosphate entstehen. Er will also Phosphate erzeugen, die nur zurückgegangene Phosphorsäure enthalten und die daher auch nicht weiter zurückgehen können. Der Vorschlag ist durchaus nicht von vorn herein zu verwerfen, wenn nur die Herstellungskosten dieser Phosphate mit ihrem landwirtschaftlichen Werte in Einklang zu bringen sind. Es ist aber eine allgemeine Erfahrung, daß die wasserlösliche Phosphorsäure, was die Sicherheit und Raschheit ihrer Wirkung anbetrifft, niemals durch „zurückgegangene" ersetzt werden kann, obgleich sie sich im Boden in diese verwandelt. Selbst gegen die kleinsten Gaben von Superphosphat sind die Pflanzen dankbar. Der Grund hierfür liegt in ihrer größeren Fähigkeit, sich im Boden gleichmäßig zu verteilen.

Denken wir uns ein Körnchen Superphosphat auf der feuchten Erde liegend, so wird sich die Phosphorsäure desselben in der an diesem Stoffe armen Bodenfeuchtigkeit eines gewissen Umkreises verteilen. Die Bodenfeuchtigkeit enthält aber stets auch eine bestimmte Menge kohlensauren Kalkes, vermittelst der Kohlensäure gelöst; da aber eine Lösung von kohlensaurem Kalke mit einer Lösung von saurem Kalkphosphat einen Niederschlag von basischem oder halbsaurem Kalkphosphate giebt, so muß auch aus dem aufgelösten Superphosphate eine

*) Ber. der deutschen Landw. Gesellsch. 1892.

dem Kalkgehalte der Bodenflüssigkeit entsprechende Menge schwerer löslichen Phosphates ausfallen. Was an Phosphorsäure nicht gefällt wird, wandert weiter, und so wird sich in einem gewissen Umkreise jedes kleinste Teilchen der Ackererde mit basisch- oder halbsaurer phosphorsaurer Kalkerde anfüllen, die sich aber in einer Feinheit der Verteilung befindet, wie sie auf mechanischem Wege nie erreicht werden kann.

Die Pflanzen scheiden aus ihren Faserwurzeln Flüssigkeiten aus, welche saure Stoffe, Kohlensäure und organische Säuren, enthalten, sie sind daher, wie Barth*) sich ausdrückt, im Stande „die unlöslichen Phosphate gleichsam für sich aufzuschließen". Je leichter sich nun ein Phosphat aufschließt, desto leichter wird es von den Pflanzen aufgenommen werden.

Die nachstehenden Zahlen geben ein Bild davon, welche Unterschiede in dieser Hinsicht unter den verschiedenen Phosphaten bestehen:

Nach Dr. Dietrich lösen sich in 100 Lit. kohlensauren Wassers:

	in 48 Stunden	nach längerem Stehen	
aus halbsaurem Kalkphosphate .	18,53 g	43,84 g	Phosphorsäure
„ basischem (gefälltem) Kalkphosphate	7,40 „	27,52 „	„
Dagegen aus:			
Knochenmehl	5,31 „	16,72 „	„
rohem Baker-Guano . . .	5,25 „	12,00 „	„
hochprozentig. Lahnphosphorit	1,89 „	2,55 „	„
niedrigprozentigem „	1,66 „	1,66 „	„
gepulvertem Apatit (nach Bischoff, umgerechnet) . .	0,116 „	0,476 „	„

Von allen Phosphaten steht in dieser Reihe das halbsaure Kalkphat, also die zurückgegangene Phosphorsäure, am höchsten; die Phosphorsäure desselben löst sich bei 48stündigem Stehen 160 mal so leicht, wie die des Apatits, und es ist anzunehmen, daß sich das im Ackerboden aus Superphosphat entstehende, sich in fast molekülarer Verteilung befindliche Phosphat noch leichter löst.

Die vermutete leichtere Löslichkeit des aus Superphosphat im Boden entstandenen unlöslichen Phosphates ist es aber nicht allein, welche die wasserlösliche Phosphorsäure im Werte über die zurückgegangene stellt, viel wichtiger ist noch die oben besprochene gleichmäßigere Verteilung desselben im Boden. Die Pflanzenwurzel muß sich ihre Nahrung suchen. Findet sie dieselbe in ihrer nächsten Nähe, an jeder Stelle des Ackerbodens, in leicht aufnehmbarer Form, wie dies allein bei der Düngung mit Superphosphaten der Fall ist, so vermehrt sich

*) Die künstlichen Düngemittel. Berlin, Parey 1893.

die Masse ihrer Faserwurzeln ungemein schnell und die Folge davon ist, daß auch die schwerer löslichen Phosphate zur Aufschließung, zur Aufnahme in die Pflanze gelangen. Dadurch ist die Sicherheit der Superphosphatdüngung und ihre Ueberlegenheit gegenüber jeder anderen Phosphorsäuredüngung erklärt, dadurch aber ist auch der Landwirt in den Stand gesetzt alte, oft sehr hohe Bestände an Phosphorsäure, die er im Boden besitzt, sich nutzbar zu machen. Der höhere Preis, der für wasserlösliche Phosphorsäure, gegenüber dem für zurückgegangene, oder wie man sagt „bodenlösliche", bezahlt wird, ist daher nicht nur durch die höheren Herstellungskosten, sondern auch durch den inneren Wert derselben gerechtfertigt.

Die Düngung mit rohen, wenn auch noch so fein gemahlenen Phosphaten ausführlicher zu besprechen, wie dies noch in den früheren Ausgaben dieser Schrift geschehen ist, halte ich jetzt für überflüssig, weil die landwirtschaftliche Praxis, der Theorie folgend, sich entschieden gegen dieselbe ausgesprochen hat. Fast jedes neu eingeführte Phosphat wurde früher, wenn die ersten Versuche des Aufschließens derselben nicht recht gelingen wollten, den Landwirten zur Rohdüngung empfohlen; betrachtet man aber die oben angeführten Zahlen über die Löslichkeit derselben in kohlensaurem Wasser, so kann man sich erklären, daß bei Versuchen der Erfolg ausblieb. Jetzt wendet man als reine Phosphorsäuredüngung nur noch wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten und zurückgegangene oder bodenlösliche an, welch letztere außer in Superphosphaten noch im phosphorsauren Kalke der Leimfabriken (im Handel unter den Namen Präcipitat bekannt) und in dem Thomasschlackenmehl verkauft wird. Das letztgenannte Düngemittel nimmt jetzt noch in mancher Hinsicht einen Platz für sich ein, indem es sich nicht ohne weiteres in dem Schema „rohe, zurückgegangene nnd wasserlösliche Phosphate" unterbringen läßt.

Sein Kalkgehalt, seine Alkalität, stellt es den rohen Phosphaten nahe, seine Bodenlöslichkeit den zurückgegangenen. A. Hilgenstock hat in der Thomasschlacke eine neue Verbindung vierbasisch phosphorsauren Kalk entdeckt, also eine Phosphorsäure-Verbindung, welche noch ein Drittel mehr Kalk enthält, als der dreibasisch phosphorsaure Kalk; die Phosphorsäure ist in derselben, wie sich Wagner ausdrückt, mit Kalk übersättigt, und diese Verbindung ist eine schwache, leicht zersetzbare. Da an ein Aufschließen eines Materials von solch hohem Kalkgehalte nicht gedacht werden kann, wurde, durch Wagner voran, genau so, wie früher die rohen Phosphate, die Thomasschlacke den Landwirten zur Düngung warm empfohlen und es wurde, ebenfalls wie bei den rohen Phosphaten, nur äußerst feine Mahlung zur Bedingung gemacht. In neuerer Zeit hat sich aber in den Ansichten über das Thomasmehl ein Umschwung gezeigt.

Ich schrieb in der letzten Auflage über diesen Punkt:

„Nach Wagner löst kohlensaures Wasser $4^1/_2$ mal so viel Phosphorsäure aus der Thomasschlacke auf, wie aus Phosphoritmehl, eine Lösung von zitronensaurem Ammoniak entzieht derselben 74 % ihrer Phosphorsäure, dem Phosphoritmehl bei gleicher Behandlung nur 4 %; H. Albert brachte durch 14tägige Einwirkung von 100 g Torf und und 1 *l* Wasser auf 1 g Thomasmehl 79 % der in demselben enthaltenen Phosphorsäure in Lösung u. s. w. Dem entsprechend hat auch Wagner die Düngerwirkung der Thomasschlacke gefunden, so daß ein Versuch jedem Landwirt wohl zu empfehlen ist. Durchschnittlich nimmt man jetzt an, daß für die erste Ernte nach der Düngung etwa 50 % der Phosphorsäure im Thomasschlackenmehl zur Wirkung kommen, während vom Superphosphat die gesamte Phosphorsäure aufgebraucht wird. Man muß demnach mit Thomasmehl doppelt düngen, hat aber für die Nachfrüchte noch Phosphorsäure im Acker. Am meisten wird sich immer die Thomasschlacke auf sehr humosem Boden, Moorwiesen u. dergl. lohnen; auf solchen Ländereien wird sie die Superphosphate verdrängen, für andere Bodenarten möchten aber doch vielleicht der präzipitierte phosphorsaure Kalk und das Superphosphat auf die Dauer den Vorrang behaupten. Selbstverständlich muß die Thomasschlacke äußerst feingemahlen sein. Abgesehen davon, daß die gröberen Teilchen des Thomasmehles ganz wesentlich schwieriger und langsamer von den Lösungsmitteln angegriffen werden, ist auch die Verteilung im Boden bei grobem Mehl viel geringer, als bei feinem. In dieser Hinsicht aber kann auch bei feinster Mahlung keins der besprochenen Phosphate mit dem Superphosphate sich messen, dieser Umstand gerade ist es, durch den das Superphosphat in der Sicherheit der Wirkung alle anderen Phosphate weit hinter sich läßt."

Diese Ansicht, mit welcher ich damals allein stand, bricht sich mehr und mehr Bahn. Man wendet jetzt die Thomasschlacke sparsamer und und nur da an, wo sie am Platze ist, auf sauren kalkarmen Böden, auf Moorländereien und auf Wiesen. Man erzielt daselbst eine allmähliche, nachhaltige aber sichere Wirkung. Dagegen zweifelt Niemand mehr an der Überlegenheit des Superphosphates bei intensiven Kulturen für Pflanzen mit kurzer Vegetationsdauer und hohem Nährstoffbedürfnis.*)

Aber auch in anderer Hinsicht bereitet sich für das Thomasmehl ein Umschwung vor. Ich schrieb in der letzten Auflage: „Die in den früheren Ausgaben dieser Schrift von mir, entgegen der damals herrschenden Schule, ausgesprochenen Ansichten über den Düngerwert der sogen. zurückgegangenen Phosphorsäure der Lahnsuperphosphate

*) Alfred Retter, Chemiker-Ztg, 1896. Nr. 94.

haben sich seitdem allgemein Bahn gebrochen, ja ich möchte fast annehmen, daß man noch über das Ziel hinausgeschossen ist. Was ich damals als zurückgegangene Phosphorsäure zusammenfaßte, nennt man jetzt bodenlösliche Phosphorsäure, also solche, die sich in der Bodenflüssigkeit auflöst. Im Lahnsuperphosphat, überhaupt in allen stark eisenhaltigen Superphosphaten, in denen ja gerade die zurückgegangene Phosphorsäure (als gallertartiges phosphorsaures Eisenoxyd) vorkommt, läßt sich diese bodenlösliche Phosphorsäure sehr sicher analytisch feststellen, indem man das ausgewaschene Superphosphat mit zitronensaurem Ammoniak behandelt und dadurch das fragl. Eisenphosphat in Lösung bringt; bei der Thomasschlacke läßt sich die bodenlösliche Phosphorsäure prozentisch überhaupt nicht feststellen, man nimmt aber an, daß die in derselben enthaltene bodenlöslich ist, weil sie nach Wagners Versuchen die Pflanzen ernährt." In neuerer Zeit ist die Methode zur Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure wesentlich verbessert worden, besonders insofern, als die Agrikulturchemiker über eine bestimmte Methode, welche für die beste gehalten wird, sich geeinigt haben. Während, wie gesagt, bisher das Thomasschlackenmehl bis dahin nur nach dem Gehalte an Phosphorsäure und an Feinmehl gehandelt wurde, wird es jetzt nur noch nach seinem Gehalte an bodenlöslicher Phosphorsäure gehandelt, d. h. an Phosphorsäure, die sich nach ganz genauer Vorschrift in einer Lösung von zitronensaurem Ammoniak löst. Das Thomasmehl ist dadurch in seine richtige Stellung unter den Phosphaten gerückt worden und steht, abgesehen von seinem Phosphorsäuregehalte, in einer Reihe mit dem sogenannten Präcipitat.

Dadurch ist auch dem Betruge der Weg verlegt. Während früher dem Thomasmehle leicht rohe gemahlene Phosphate, besonders ein in diesem Buche nicht besprochenes Phosphat, das Redonda-Phosphat, zugemischt werden konnte, ist dies jetzt nicht möglich. Man suchte bisher vergeblich nach einer Methode, festzustellen, ob ein bestimmtes Mehl wirklich reine unverfälschte Thomasschlacke sei. Dieselbe enthält eben Phosphorsäure, Kalk, Thonerde u. s. w. in wechselnden Mengen. Das Redonda-Phosphat eignete sich einerseits besonders gut zur Verfälschung, weil es vorzugsweise phosphorsaure Thonerde enthält, daher als Rohmaterial für Superphosphate nicht zu brauchen und in Folge dessen sehr billig ist, anderenteils aber, weil auch die reine Thomasschlacke viel Thonerde enthält.

Auch auf die ehrliche Fabrikation des Thomasmehles wirkt diese neue Handelsbestimmung. Wie wir oben schon gesehen haben, sind jetzt die Werke bemüht, ein Mehl zu liefern, welches einen möglichst hohen Prozentsatz an bodenlöslicher Phosphorsäure enthält, indem sie Kieselsäure in die Schmelze einführen. Also auch hierin ist die Thomasschlacke den rohen Phosphaten gefolgt. Wenn es auch nicht möglich

ist, ihre Phosphorsäure wasserlöslich zu machen, so verlangt die Landwirtschaft doch jetzt eine größere Bodenlöslichkeit von derselben.

Phosphatdüngungen nimmt man gewöhnlich im Frühjahre vor, doch wird auch von vielen Landwirten die Herbstdüngung beliebt. Nach Maerckers Ansicht soll sogar die Frühjahrsdüngung die einzig rationelle sein, weil er meint, die gallertartigen Phosphate könnten vom Herbste bis zum Frühjahre sich in die kristallinischen verwandeln. Die Ansicht, daß diese Umwandlung geschehen könne, habe ich schon in der vorige Auflage dieses Werkchens vertreten, doch ist der gegebene Zeitraum doch wohl zu kurz bemessen. Wäre die Ansicht Maercker's richtig, so wäre es überhaupt unmöglich, ohne jährliche Superphosphatdüngung eine irgend erhebliche Ernte zu erzielen, ja man würde, um ein extravagantes Beispiel anzuführen, durch eine mehrjährige Brache ein Stück Land vollständig unfruchtbar machen können, was Maercker schwerlich zugestehen dürfte. Für die Düngung mit Leimkalk und Thomasmehl würde die Herbstdüngung entschieden die richtigere sein.

Nachdem wir die Wirkungsweise der Superphosphate auf den Ackerboden kennen gelernt haben, erübrigt uns noch, den Einfluß derselben auf die Pflanzen zu besprechen; ich kann hier nichts Besseres thun, als Maerckers lichtvolle Darstellung aus seinem oben erwähnten Artikel zu zitieren. Derselbe sagt:

„Man schreibt der Phosphorsäure in der Pflanze einen Einfluß auf die Bildung und Umsetzung der stickstoffhaltigen Stoffe zu, weil man dieselbe als einen niemals fehlenden Begleiter des Stickstoffs in der Pflanze kennen gelernt hat. Überall, wo man die stickstoffhaltigen Stoffe auftreten sah, waren sie meistens sogar in einem bestimmten Verhältnisse ($1\ P_2O_5 : 2^1/_2\ N$) begleitet von der Phosphorsäure; wo die stickstoffhaltigen Stoffe aus Pflanzenteilen auswandern, ziehen sie regelmäßig die Phosphorsäure mit sich, wie beim Welken der Blätter, kurz, an einer Wechselbeziehung zwischen Phosphorsäure und stickstoffhaltigen Stoffen ist nicht zu zweifeln. Es ist daher in gewissem Sinne berechtigt, wenn man der Phosphorsäure eine spezifische Rolle, z. B. bei der Körnerbildung zuschreibt, denn in den Körnern findet ja die stärkste Ablagerung der stickstoffhaltigen Stoffe, und damit auch ihres Begleiters, der Phosphorsäure, statt. Freilich dürfen wir die körnerbildende Rolle der Phosphorsäure nur unter der Voraussetzung als spezifisch anerkennen, daß genügende Mengen Stickstoff vorhanden waren; würde z. B. ein Überfluß an löslicher Phosphorsäure und ein Mangel an Stickstoff vorliegen, so würden wir mit demselben Recht den Stickstoff als den körnerbildenden Stoff bezeichnen können. Da wir aber Grund haben, häufiger einen Mangel an disponibler Phosphorsäure als an Stickstoff im Boden anzunehmen, so mag die körnerbildende Rolle in dem obigen Sinne anerkannt werden."

„In der Zuckerrübe schreibt man der Phosphorsäure eine zuckerbildende Rolle zu, indem man durch die Erfahrung gefunden hat, daß man ohne Phosphatdüngung meistens wohl noch eine dem Gewicht nach befriedigende Ernte, aber von schlechtem Zuckergehalte, macht, während der Zuckergehalt bei Phosphatdüngung unter sonst gleichen Verhältnissen weit befriedigender ausfällt."

„Ähnlich steht es mit dem Stärkegehalt der Kartoffel 2c., so daß nicht zu leugnen ist — es besitzt die Phosphorsäure einen tiefgreifenden Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Pflanze."

Kaufwert der Phosphorsäuredünger.

Wie wir sahen, bestehen die im Handel vorkommenden Phosphate, allgemein aufgefaßt, aus im Wasser leicht löslichen, schwer löslichen und unlöslichen Stoffen.

Im Wasser leicht löslich sind vor allem die in den Superphosphaten vorkommende freie Phosphorsäure und die sauren Phosphate des Kalkes, der Magnesia, des Eisenoxyds und der Thonerde, außerdem noch die in manchen Superphosphaten (Baker- und Mejillones-) vorkommende schwefelsaure Magnesia.

In Wasser schwer löslich (bodenlöslich) sind die halbsauren Kalk-, Magnesia- und Eisenphosphate, sowie auch die basischen Eisenphospate, die als zurückgegangene Phosphorsäure in Lahnsuperphosphaten, sowie im Leimkalke und der Thomasschlacke sich finden, außerdem aber schwefelsaurer Kalk (Gips).

Als in Wasser unlöslich endlich kann man den phosphorsauren Kalk u. s. w., der unaufgeschlossen in den Superphosphaten, besonders aber in den rohen Phosphaten enthalten ist, außerdem aber Eisenoxyd, Silikate und Sand betrachten.

Für den Landwirt haben nur die in Wasser löslichen Stoffe Interesse und von diesen auch wieder nur die Phosphorsäure. Dieselbe ist daher auch der einzige Maßstab für die Wertbestimmung der Superphosphate. Im Großhandel wird dem entsprechend der Preis der Superphosphate für das Prozent löslicher Phosphorsäure festgesetzt, so daß z. B. ein 12prozentiges Superphosphat 4 M. 32 Pf., ein 20prozentiges 7 M. 20 Pf. pro Ctr. kostet, wenn 1 Proz. löslicher Phosphorsäure einen Wert von 36 Pf. hat. Die außer der Phosphorsäure noch vorhandenen löslichen Stoffe wie Kalk, Magnesia u. dgl. werden dabei unberücksichtigt gelassen.

Die im Wasser schwer löslichen Stoffe finden im allgemeinen nur eine bedingte Berücksichtigung, so besonders die zurückgegangene Phosphorsäure. In den Rheingegenden und in Süddeutschland, wo der Lahnphosphorit wegen der Nähe seiner Lager-

stätten eine sehr wichtige Rolle spielte, war das Zurückgehen seiner Superphosphate zu einer wirklichen Kalamität geworden. Die Superphosphatfabrikanten, denen, wenn sie stets nur die lösliche Phosphorsäure bezahlt bekommen hätten, nicht nur jeglicher Gewinn verloren gegangen wäre, ja denen noch barer Verlust erwachsen wäre, wußten es durchzusetzen, und zwar mit Recht, daß ihnen die zurückgegangene Phosphorsäure ebenfalls und zwar zu einem Mittelpreise bezahlt wurde; man stellt dieselbe nach einer von Fresenius, Neubauer 2c. gefundenen Methode (Auflösung in zitronensaurem Ammoniak) fest.

Dieser Zahlungsmodus ist jetzt überall eingeführt, wo stark eisenhaltige Phosphate vorkommen. Es ist zweifellos, daß die zitrat- oder bodenlösliche Phosphorsäure einen bedeutenden landwirtschaftlichen Wert hat, allerdings immer einen geringeren, als die wasserlösliche, es kommt daher nur darauf an, daß das Preisverhältnis richtig gestellt wird, dann ist die Bezahlung auch der zurückgegangenen Phosphorsäure gerechtfertigt.

Ob es jemals dazu kommen wird, daß die wasserlösliche Phosphorsäure von der bodenlöslichen verdrängt wird, daß man also, wie J. H. Vogel zuletzt, ich aber schon vor vielen Jahren anregte, rohe Phosphate nur mit der halben Menge Schwefelsäure aufschließt nnd so einen billigen, aber nur bodenlösliche Phosphorsäure enthaltenden Dünger herstellt, läßt sich heute nicht sagen. Ich glaube aber, daß eine gewisse Menge wasserlösliches Phosphat auch in Zukunft ein unbedingtes Bedürfnis für die Landwirtschaft sein wird.

Die vollständig unlöslichen Stoffe, sowie auch Nebenbestandteile wie Gips, schwefelsaure Magnesia, werden in den Superphosphaten gar nicht bezahlt, auch nicht die unlöslichen Phosphate, weil sie für den Landwirt wenig Wert haben. In den rohen Phosphaten bezahlt der Düngerfabrikant selbstverständlich sämtliche Phosphorsäure und zwar wird der Berechnung bei diesen der Preis für das Prozent basischen Kalkphosphates, sämtliche Phosphorsäure als solches berechnet, zu Grunde gelegt. Bei eisenoxydhaltigen Phosphaten ist der Preis des Prozentes Phosphat um so billiger, je höher der Eisengehalt ist.

Es enthält ein Centner	lösliche Phosphorsäure. Pfd.	Bodenlösl. Phosphorsäure. Pfd.	unlösliche Phosphorsäure. Pfd.
Rohe Guano-Phosphate	—	—	30—37
Chlor-Apatit (reiner)	—	—	40,95
Fluor-Apatit (reiner)	—	—	42,27
Apatit (Handelsware)	—	—	bis 37,5
Koprolithen	—	—	bis 27
Carolina-Phosphat	—	—	bis 27
Knochenpräcipitat	—	ca. 32	—
Thomasschlacke	—	14—20	?
Superphosphat aus:			
Phosphat-Guano	18—20	—	0—1
Estremaduraphosphat u. dergl. .	14,5—16,5	—	0—1
Knochenkohle und -Asche . . .	12,5—13,5	—	0—1
Doppelsuperphosphat	bis 45	—	0—3
Superphosphatgips	ca. 2	—	?
reiner basisch phosphorsaurer Kalk .	—	—	45,81
„ halbsaurer „ „ . .	—	52,20	—
reine basisch „ Magnesia .	—	—	54,2
„ halbsaure „ „ . .	—	59,17	—

II. Abschnitt.

Die Stickstoffdünger.

Von allen Stickstoffdüngern sind Chilisalpeter und schwefelsaures Ammoniak, im Düngerhandel kurz Ammoniaksalz genannt, am meisten verbreitet; es existiert aber noch eine dritte Klasse rein stickstoffhaltiger Düngestoffe, die tierischen Abfälle, deren Bedeutung für die Landwirtschaft eine ganz außerordentliche ist, wenn dieselben auch in der Düngerindustrie noch nicht in dem Maße Berücksichtigung gefunden haben, wie sie es verdienen. Diese drei Formen der Stickstoffdünger unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch in ihrer Wirkung im Ackerboden von einander und bilden somit drei scharf geschiedene Klassen:

1. Klasse: Der Salpeter.

Salpetersäureverbindungen sind seit langer Zeit bekannnt. Schon im 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung stellte Geber die Säure durch Destillation von Salpeter mit Alaun her und nach Herapath ist es sogar wahrscheinlich, daß die alten Egypter schon zum Beschreiben der Gewebe, in welche sie die Leichen einwickelten, salpetersaures Silberoxyd verwandten, dieselbe Verbindung, die auch wir noch als Zeichentinte für Wäsche unter dem Namen „Höllenstein" gebrauchen.

Salpetersäure ist eine Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff und nach der chemischen Formel NO_3H zusammengesetzt. Sie enthält daher 14 Teile Stickstoff, (22,22 Proz.), 48 Teile Sauerstoff (76,19 Proz.) und 1 Teil Wasserstoff (1,59 Proz.).

Sie ist eine sehr ätzende (organische Substanzen heftig angreifende und daher die Haut zerstörende), rauchende, saure Flüssigkeit. In höchst

konzentriertem Zustande hat sie das spez. Gew. 1,52, die Säure des Handels ist jedoch meist bedeutend schwächer (1,2—1,4 spez. Gew.).

Sie ist leicht zersetzbar; an oxydierbare Körper, Kohle, Schwefel, schwefelige Säure 2c. giebt sie mit Leichtigkeit Sauerstoff ab und geht dabei in niedrigere Oxydationsstufen über. Durch metallisches Zink wird die verdünnte Säure ebenfalls reduziert, indem sich salpetersaures Ammoniak bildet. In stark alkalischen Lösungen wird dieselbe durch ein Gemenge von gekörntem Zink und Eisenfeile vollständig in Ammoniak verwandelt. Mit Basen bildet sie Salze, welche sämtlich, mit Ausnahme einiger basischer Metallsalze, in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Salpetersäure entsteht fast ausschließlich durch Oxydation von Ammoniak oder stickstoffhaltigen Tierstoffen durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Basen (kohlensaurem Kalk). Es geschieht dies freiwillig jedoch langsam in unseren Ackererden, massenhaft aber in südlichen Ländern (Bengalen, Ungarn, Spanien 2c.), wo die Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft und des Erdbodens für die Oxydation des tierischen Stickstoffes außerordentlich günstig sind.

Lange Zeit waren diese Länder, wo häufig salpetersaure Salze tags über aus der Erde auswittern, sodaß letztere wie mit einem Reife bedeckt erscheint, die einzigen Lieferanten für das nördliche Europa, bis man schließlich hier anfing, künstliche Erdmischungen zusammenzustellen, um Salpeter zu erzeugen.

Es geschah dies in den sogenannten Salpeterplantagen. Man schichtete kalkreiche Erde, Mergel, ausgelaugte Holzasche u. dergl. mit tierischen Stoffen, Urin, Mist, Stroh 2c. zu lockeren Haufen auf und ließ diese unter öfterem Umstechen längere Zeit (etwa ein Jahr lang) an der Luft liegen. Wenn die Erde reif, d. h. möglichst reichhaltig war, wurde sie mit Wasser, wie das mit der natürlichen Erde auch geschieht, ausgelaugt. Die Lauge wurde, zur Entfernung des in ihr enthaltenen Kalkes, mit Holzasche behandelt, geklärt und auf Salpeter versotten.

Diese Methode, die viel Arbeit erfordert und ein sehr geringes Resultat ergiebt, konnte sich nur in Ländern halten, die, z. B. durch Krieg, von dem Handel mit südlichen Ländern abgeschnitten, auf sich selbst angewiesen waren, wie Deutschland während der Kontinentalsperre. Sie ist daher jetzt nicht mehr im Gebrauche.

Die eben besprochenen Quellen reichten aber kaum für den Bedarf der Industrie aus, die Landwirtschaft konnte aus ihnen keinen Nutzen ziehen. Erst durch Entdeckung eines ausgedehnten Salpeterlagers in Südamerika, dessen Ausbeutung in den Jahren 1825 bis 1828 begonnen wurde, konnten auch die Bedürfnisse der letzteren befriedigt werden.

Der südamerikanische Salpeter (sog. Chilisalpeter) unterscheidet

sich von dem gewöhnlichen, dem sog. indischen, besonders dadurch, daß in ihm die Säure an ein anderes Alkali gebunden ist; während der letztere Kalisalpeter (NO_3K) ist, ist der erstere Natronsalpeter (NO_3Na).

Er findet sich in den regenlosen Pampas von Peru, Chile und Bolivia zwischen dem 19. und 27. Grade südl. Breite, besonders reichlich in der früher peruanischen, jetzt zu Chile gehörenden Provinz Tarapaca und in der Wüste von Atacama. Unter einer Schicht von Konglomerat (Costra), bestehend aus durch thonige und salzige Bindemittel verkittetem Sand, Feldspat, Gerölle ꝛc., deren Mächtigkeit $^1/_2$—$^3/_4$ Meter, zuweilen auch 2 Meter beträgt, befindet sich das salpeterhaltige Mineral (Caliche oder Terra salitrosa) meist von grauer bis brauner Farbe und in einer Mächtigkeit von 25 bis 150 Centimeter. Das Liegende ist ein lettenartiger Thon, der wiederum auf dem Urgebirge (Granit und Porphyr) aufliegt. Zuweilen fehlt auch die Konglomeratschicht, sodaß das Mineral zu Tage steht.

Der Caliche ist nie reiner Natronsalpeter, sondern ein Gemenge aus diesem mit Kalisalpeter, Kochsalz, Jod- und Bromnatrium, jodsaurem Natron, schwefelsauren Alkalien, schwefelsaurem Kalke, noch verunreinigt durch Sand, Thon ꝛc. Im Durchschnitt enthält er nur 20—25 Proz. Salpeter, ausgesuchte Stücken enthalten selbstverständlich mehr.

Nach Thiercelin wird Rohsalz unter 50 Proz. nicht verarbeitet.

Nach Dr. Georg Langbein*) enthält

	Salpeter	Kochsalz
das reine gelbe Rohsalz, hart und klein kristallinisch	77,90 Proz.	12,9 Proz.
das reine gelbe Rohsalz, porös, weich und großkristallinisch	65,70 „	28,12 „
gelber Caliche mit braunen Adern	64,73 „	32,02 „
weißer Caliche, hart und kleinkristallinisch . .	60,50 „	14,30 „
weißer Caliche, porös, großkristallinisch . . .	68,03 „	28,12 „
brauner Caliche, schmutzig, porös, großkristallinisch	36,80 „	20,70 „

Über die Entstehung des Lagers, welches im ganzen den Raum von etwa 28 geogr. Quadratmeilen einnimmt, sind die Ansichten etwas geteilt. Die meiste Wahrscheinlichkeit hat die Annahme Hilligers für sich, der Salpeter sei aus dem Stickstoff von Guanolagern, welche die Ufer eines großen Natronsees bedeckten, durch einen ähnlichen Prozeß entstanden, wie wir ihn noch heute in Ungarn ꝛc. (s. oben) vor sich gehen sehen. Durch die Natronsalze des Seewassers sei der Salpeter gerade zu Natronsalpeter geworden. Für diese Ansicht sprechen die ganzen Lagerungsverhältnisse und die Thatsache, daß man wirklich zuweilen noch Spuren von Guano im rohen Salze findet.

*) Polyt. Centralblatt. 1872.

Nöllner will die Entstehung des Salpeters aus Seetang herleiten, der in großen Mengen durch Organe an die Küste geworfen und durch langsame Oxydation in Nitrate verwandelt worden sei.

Zur Gewinnung des Rohsalzes wird das Hangende und das Salzlager mit einem etwa 50 cm weiten Bohrloche durchteuft; im Liegenden, dem Letten, angekommen, erweitert man dasselbe zu einer Kammer von 30 cm Höhe und 90—100 cm Durchmesser, welche man mit 3—4 Ctr. Pulver ladet. Durch Entzündung des Pulvers vermittelst einer Zündschnur legt man dann eine bedeutende Fläche des Lagers bloß, oft bis zu einem Umkreise von 30 m um das Bohrloch. Durch Handscheidung wird das eigentliche Rohmaterial von dem Gesteine und den geringeren Salzen getrennt und in Körben oder Karren von Maultieren nach der Siederei befördert.

Die Verarbeitung des Rohsalzes zu reichhaltigeren Produkten ist fast dieselbe, wie die des Kalirohsalzes zu Chlorkalium, die wir später ausführlicher beschreiben werden.

Der Rohsalpeter wird in faustgroße Stücke zerkleinert und in Kesseln, ähnlich den Kalisalzlösekesseln in Lauge, die von auskristallisiertem Salpeter abgelaufen ist (Mutterlauge), mit Dampf gelöst. Die Lösung, die so konzentriert sein muß, daß sie eine Salzhaut zeigt, wird in Kasten abgelassen, in denen sich der Schlamm absetzt, und kommt schließlich, geklärt, in Kristallisiergefäße von Holz oder Eisen, in denen der Salpeter sich ausscheidet.

Letzterer wird in der Sonne getrocknet und ist dann versandtfähig.

Der Rückstand vom Lösen (Ripio) enthält noch 15—35 Proz. Salpeter, er wird daher nochmals mit Wasser ausgekocht und giebt dann eine Lauge von 43—45° Bé. die zum Lösen frischen Rohsalzes verwandt wird.

In derselben Weise wird auch der Klärschlamm ausgewaschen, der nach Dr. G. Langbein bei 67,1 Proz. Kochsalz noch 27,3 Proz. salpetersaures Natron enthält.

Nach R. Wagner*) enthält der zur Versendung kommende Chilisalpeter:

Salpetersaures Natron	94,03 Proz.	darin Stickstoff 15,31 Proz.
Salpetrigsaures Natron	0,31 „	
Kochsalz	1,52 „	
Chlorkalium	0,64 „	
Schwefelsaures Natron.	0,92 „	
Jodnatrium	0,29 „	
Chlormagnesium . . .	0,93	
Borsäure	Spur	
Wasser	1,36 „	

*) Polyt. Centralblatt. 1870.

Besser eingerichtete Fabriken liefern Salpeter von folgender durchschnittlichen Zusammensetzung:*)

Salpetersaures Natron .	96,00	Proz.
Kochsalz	1,00	„
Lösl. schwefelsaure Salze	0,50	„
Unlösliches	0,25	„
Wasser	2,25	„

Durch Waschen mit kaltem Wasser (s. Kalisalze) und Centrifugieren lassen sich Kochsalz und lösliche Sulfate zum größten Teile entfernen.

Der Gehalt des Chilisalpeters ist selbstverständlich nicht ganz konstant, er schwankt vielmehr zwischen 90 und 100 Proz. entsprechend einem Gehalte an (wasserfreier) Salpetersäure von 57,2 bis 63,5 Proz. oder von 14,8 bis 16,4 Proz. Stickstoff. In England pflegt man die an 100 fehlenden Prozente als Refraktionsgrade zu bezeichnen, so daß beispielsweise ein Salz mit 5° Refraktion ein 95 prozentiges Salz bedeutet. Es ist diese Notiz für den Ankauf des Chilisalpeters resp. zum Verständnis der Handelsberichte von Wichtigkeit.

Nach Langbein existierten 1871 in dem peruanischen Salpeterdistrikte 23 Fabriken, zwölf kleinere, die mit freiem Feuer lösen und elf größere mit Dampfbetrieb. Letztere produzierten von 200 bis 1200 Ctr., zusammen aber etwas über 6000 Ctr. fertiges Salz pro Tag.

Der Export an Salpeter über Iquique, den den Fabriken am nächsten gelegenen Hafen, betrug

1830	18 700	Ctr.
1835	140 399	„
1840	227 362	„
1850	511 845	„
1860	1 370 248	„
1870	2 743 413	„
1871	3 605 706	„
1881	6 380 000	„
1883	10 600 000	„
1888	14 200 000	„
1895	ca. 25 000 000	„

Der Natronsalpeter krystallisiert in würfelähnlichen Rhomboëdern; er wird an der Luft feucht und löst sich leicht in Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	100°	und bei 121°, dem Siedep. der Lösung,
71	78	88	98	109	178	224,8 Teile.

Das spezifische Gewicht des Natronsalpeters ist 2,244.

*) Fehling, Handwörterbuch VI, S. 113.

Die Verbindung der Salpetersäure mit Kali, der Kalisalpeter, hat vorläufig nur für die Technik Bedeutung, für die Landwirtschaft ist er zu teuer, da er bis jetzt noch aus Chilisalpeter und Chlorkalium hergestellt wird. An sich würde er ein vorzügliches Düngemittel sein, da er nicht nur Stickstoff, sondern auch Kali enthält und zwar letzteres in sehr reiner Form.

In den letzten Jahren hat man jedoch in Südafrika, namentlich bei Mabelstadt und bei Prilska im Caplande, bedeutende Lagerstätten von Salpeter, und zwar von **Kali**salpeter, aufgefunden. Es sollen sich sogar schon Gesellschaften gebildet haben, um diese Lager auszubeuten. Die nächsten Jahre werden wohl zeigen, ob dieselben reichhaltig genug sind, um der Landwirtschaft durch Verbilligung des Salpeterstickstoffs und des Kalis Vorteile zuzuführen.

Wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen, einen Salpeterdünger zu erwähnen, der schon 1874 von H. J. Merck u. Co. in Hamburg auf den Markt gebracht und seitdem vielfach und mit günstigem Erfolge versucht worden ist, den sog. **Kali-Natronsalpeter.** Derselbe enthält in 100 Teilen:

	nach Hulwa	nach Maercker		
Salpetersaures Kali .	34,17	34,18	41,78	11,41*)
Salpetersaures Natron	61,07	62,22	55,27	82,94
Kochsalz	2,47	2,67	0,57	3,43
Wasser	1,03	0,40	1,67	2,02
daher: **Kali**	15,92	15,92	19,47	5,31
Stickstoff . .	14,80	14,89	15,05	15,24

Derselbe ist ein Nebenprodukt der Chilisalpeter-Fabrikation und als solches verhältnismäßig sehr billig. Es ist zu Versuchen den Landwirten zu empfehlen, trotzdem sein Kaligehalt neuerdings ein sehr schwankender geworden zu sein scheint.

2. Klasse: Die Ammoniaksalze.

Das Ammoniak ist aus Stickstoff und Wasserstoff nach der Formel NH_3 zusammengesetzt. Es ist ein gasförmiger Körper, der eigentümlich stechend riecht und sich in Wasser leicht und in großer Menge löst. Die Lösung wird allgemein schlechtweg Ammoniak genannt, man kennt sie auch unter dem Namen Salmiakgeist. Sie bläut rotes Lakmuspapier energisch, reagiert also stark alkalisch. Durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs oxydiert sich das Ammoniak in geringen Mengen zu Salpetersäure (s. Salpeter). Mit Säuren zusammengebracht bildet es Salze, indem es sich mit dem Wasserstoffe

*) Spätere Analyse.

dieser Säuren zu einem sog. metallischen Radikale, dem Ammonium (NH_4) vereinigt. So bildet sich schwefelsaures Ammoniak nach der Gleichung

$$SO_4H_2 + 2NH_3 = SO_4\ (NH_4)_2,$$

Salmiak (Chlorammonium) nach der Gleichung

$$HCl\ (\text{Salzsäure}) + NH_3 = NH_4\ Cl.$$

Alle Ammoniaksalze entwickeln mit Alkalien oder Ätzkalk wieder Ammoniakgas.

Ammoniakverbindungen finden sich vielfach in der Natur, doch meist nur in geringen Mengen. Ihr Vorkommen in der atmosphärischen Luft und im Regenwasser haben wir schon erwähnt, ebenso, daß man sie in fast allen Pflanzensäften nachgewiesen hat. Chlorammonium findet man in manchen Salzsolen, in manchem Steinsalz und in vulkanischen Ausdünstungen.

Die hauptsächlichsten Quellen des Ammoniaks für Technik und Landwirtschaft sind gewisse stickstoffhaltige Substanzen, die beim Glühen (trockne Destillation) den größten Teil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniakverbindungen entwickeln. Zu diesen Substanzen gehören alle stickstoffhaltigen Tierstoffe (Knochen, Blut, Fleisch 2c.) und die mineralischen Kohlen (Steinkohle).

Auch aus Harn wird in Bondy bei Paris, wie schon erwähnt, durch Faulenlassen und Destillation mit Ätzkalk, ähnlich wie bei der Verarbeitung von Gaswasser, Ammoniak gewonnen. Bei der Fäulnis entsteht aus dem Harnstoffe des Urins kohlensaures Ammoniak, welches sich mit Ätzkalk in Ammoniak und kohlensauren Kalk umsetzt.

Ammoniak findet sich auch im Essenrauche und im Steinkohlenruß, welch letzterer unter Umständen sogar direkt als Düngemittel mit Nutzen zu verwenden ist, wie folgende Analyse Huttons zeigt. Derselbe fand im Glasgower Steinkohlenruß

Kali	0,30	Proz.
Phosphorsauren Kalk	3,20	„
Ammoniak	2,80	„
oder Stickstoff	2,30	„

In früheren Zeiten benutzte man ausschließlich die Tierstoffe zur Herstellung der Ammoniaksalze, indem man sie in Retorten füllte, diese zum Glühen erhitzte, die entstehenden Dämpfe verdichtete und das so gewonnene kohlensaure Ammoniak für sich reinigte (Hirschhornsalz) oder mit Säuren in die verschiedenen Salze verwandelte.

Auch jetzt noch werden auf diese Weise geringe Mengen von Ammoniaksalzen gewonnen, doch nur als Nebenprodukt bei der Herstellung der Knochenkohle.

Das Schwarzbrennen der Knochen geschieht nach zwei verschiedenen Methoden. Nach der einen, älteren, füllt man das Rohmaterial in

Töpfe, die man in einem schachtartigen Ofen so aufstellt, daß jeder als Deckel für den darunter stehenden dient. Bei dem darauffolgenden Brennen, auf dessen Einzelheiten wir nicht weiter eingehen können, gehen alle sich aus den Knochen entwickelnden Gase und Dämpfe in den Schornstein.

Nach der andern Methode werden die Knochen in einer gußeisernen Retorte, ähnlich den Gasretorten, verkohlt. Die Gase treten hierbei aus der Mündung derselben aus und können in irgend einer Vorlage verdichtet werden. Das Kondensationsprodukt enthält neben anderen wertvollen Produkten auch Ammoniak, welches durch Destillation mit Kalk gewonnen und in schwefelsaures Ammoniak übergeführt werden kann. Die Knochenkohlenfabriken stellen ihr Produkt fast ausschließlich für die Zwecke der Zuckerfabrikation her; im letzten Jahrzehnt ist man jedoch in derselben fast allgemein zu Fabrikationsmethoden übergegangen, welche die Knochenkohle entbehrlich machen, sodaß letztere, und mit ihr ihre Nebenprodukte, nur noch in sehr geringen Mengen hergestellt wird.

Die reichlichste Quelle für das Ammoniak bildet jetzt die Steinkohle und zwar bei ihrer Benützung zur Herstellung des Leuchtgases und zur Fabrikation von Kokes. Bei diesen beiden Industriezweigen geht der Stickstoff der Steinkohlen teils in Form von komplizierteren Verbindungen (Anilin und dergl.) in den Theer, teils in Form von Ammoniakverbindungen in das sich entwickelnde Gas. Durch Waschen mit Wasser wird das Gas vom Ammoniak befreit.

Das Waschwasser, sogen. „Gaswasser", stellt eine schwache Lösung von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak, Schwefel-Ammonium, Cyan-Ammonium, Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak vor. Sein Stickstoffgehalt ist, je nach den Mengen von Wasser, die man zum Waschen benutzt hat, verschieden, er schwankt von kaum $^1/_4$ bis über 1 Prozent.

Nach Dr. Gerlach, der eine Reihe von verschiedenen Gaswässern untersuchte*), enthielten dieselben in 100 ccm.:

	aus d. Gasanstalt in Chemnitz (Zwickauer Kohle)	aus anderen sächs. Gas-Anstalten	aus Bonn (Ruhrkohlen)
	g	g	g
Unterschwefligsaures Ammoniak	0,1036	0,1628	0,5032
Schwefel-Ammonium . . .	0,0340	0,0646	0,6222
Doppeltkohlensaures Ammoniak	0,1050	0,1470	0,2450
Kohlensaures Ammoniak . .	0,4560	0,7680	3,3120
Schwefelsaures Ammoniak .	0,0462	0,0848	0,1320
Salmiak (Chlorammonium) .	3,0495	1,7120	0,3745
im ganzen Stickstoff	0,9987	0,7768	1,4979
entsprechend Ammoniak . . .	1,1484	0,9434	1,8260
entspr. schwefels. Ammoniak .	4 7081	3,6624	7,0615

*) Polyt. Zentralbl. 1872.

Die Methoden zur Gewinnung des Ammoniaksalzes aus Gaswasser laufen sämtlich darauf hinaus, das Ammoniak durch Erhitzen (unter Zusatz von Kalk) aus dem Wasser gasförmig auszutreiben, in Schwefelsäure aufzufangen und aus der entstandenen Lösung durch Eindampfen und Krystallisierenlassen das schwefelsaure Salz zu gewinnen.

Anstatt alle die verschiedenen, für diesen Zweck konstruierten Apparate zu beschreiben, will ich mich darauf beschränken, nur diejenige Methode zu besprechen, die in einer bedeutenden englischen Fabrik angewandt wird, und von der man weiß, daß sie gute Resultate erzielt. Jeder intelligente Techniker kann sich danach aus alten Dampfkesseln u. dergl. ohne große Kosten seinen Apparat selbst zusammensetzen.

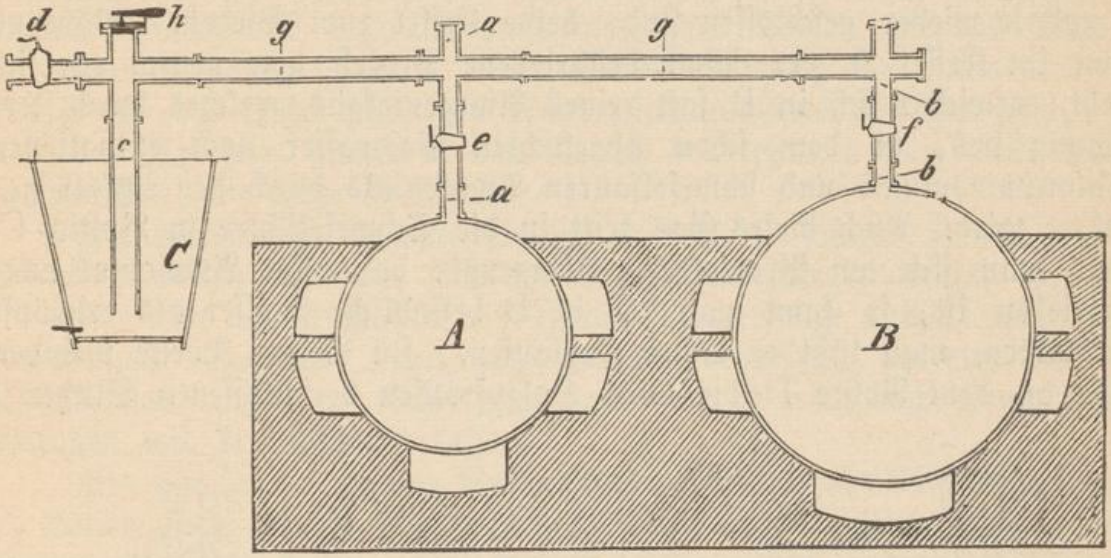


Fig. 4.

A Figur 4*) ist ein kleiner Dampfkessel, der aus der Zisterne, in der sich das Gaswasser befindet, gefüllt wird. Erhitzt man nun zum Sieden, so entweicht aus dem Wasser das freie und das kohlensaure Ammoniak, das Schwefel- und das Cyan-Ammonium, welche sämtlich leicht flüchtige Verbindungen sind, durch das auf dem Kessel befindliche weite gußeiserne Rohr a in das Rohr g und schließlich, wenn die Hähne d und f geschlossen sind, durch das Rohr c in den mit Blei ausgeschlagenen und zum Teil mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Holzbottich C Die Schwefelsäure absorbiert diese Gase und Dämpfe sehr heftig, sodaß es sich ereignen kann, daß sie in den Kessel A zurücksteigt. Um dies zu verhindern, befindet sich am oberen Ende des Rohres c ein Ventil h, welches sich nach innen öffnet und atmosphärische Luft eintreten läßt, sobald die Säure in c zu steigen beginnt, d. h. also, wenn der Luftdruck im Apparate geringer ist, als der äußere.

*) Die Feuerungsanlage ist nur angedeutet.

Nachdem man das Kochen einige Zeit fortgesetzt hat, öffnet man den Probierhahn bei d, um mit rotem Lakmuspapier zu prüfen, ob die sich entwickelnden Dämpfe noch wesentliche Mengen Ammoniak enthalten.

Ist dies nicht der Fall, so läßt man das Wasser in den neben A etwas tiefer stehenden größeren Kessel B übertreten.

Zu diesem Zwecke ist an den Rückwänden der Kessel das Rohr D (Fig. 5) angebracht, selbstverständlich so, daß es nicht vom Feuer bespült werden kann. Man braucht dann nur die Hähne e, f, i und k zu öffnen.

Im Kessel B vermischt man das übergetretene Wasser mit Kalkmilch, füllt A mit frischem Gaswasser und erhitzt, nachdem die Hähne i und k wieder geschlossen sind, beide Kessel zum Sieden. Während nun im Kessel A der schon beschriebene Prozeß von neuem vor sich geht, entwickelt sich in B fast reines Ammoniakgas, welches durch Zersetzung des, in dem schon abgekochten Gaswasser noch enthaltenen Chlorammoniums und schwefelsauren Ammoniaks durch den Ätzkalk gebildet wird. Auch dieses Gas tritt in die Schwefelsäure in Bottich C. Hat man sich am Probierhahn überzeugt, daß alles Ammoniak ausgetrieben ist, so kann man das in B befindliche Wasser als erschöpft betrachten, man läßt es daher weglaufen. Zu diesem Zwecke befinden sich an dem Rohre D die durch Holzpfropfen verschlossenen Stutzen l

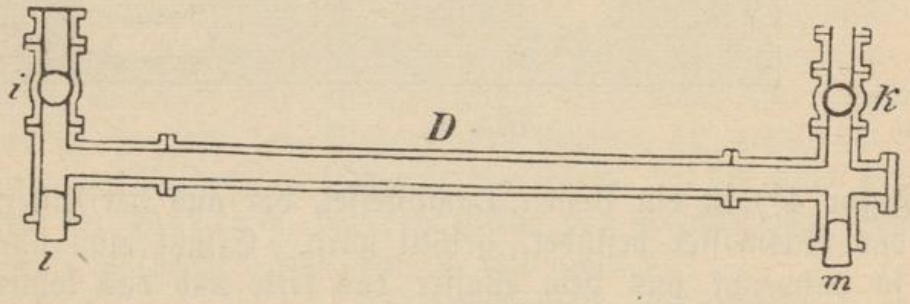


Fig. 5.

und m (Fig. 5); durch Öffnen derselben und des zum Kessel B gehörenden Hahnes k läßt man die Flüssigkeit ab.

Man könnte das Ammoniak auch in einem einzigen Kessel destillieren, wenn man gleich von vornherein das Gaswasser mit Kalkmilch vermischt; da dann in der Endflüssigkeit sich aber nicht nur Chlorcalcium und schwefelsaurer Kalk, sondern auch kohlensaurer Kalk und verschiedene andere Salze befinden würden, und da diese große Menge unlöslicher Salze die Destillation ungemein erschwert, so ist das Verfahren mit zwei Kesseln vorteilhafter. Auch ist es im ersteren Falle nicht zu vermeiden, daß die fraglichen Kalksalze im Kessel sich festsetzen und anbrennen, wodurch letzterer sehr rasch verdorben wird.

Ist die im Bottich C enthaltene Schwefelsäure mit Ammoniak gesättigt, so stellt sie eine ziemlich konzentrierte Lösung des Ammoniaksalzes vor. Anfangs zwar wird dieselbe durch reichlich übergehenden Wasserdampf verdünnt; da die Säure sich dabei aber sehr heftig erhitzt, so geht schließlich der größte Teil des letzteren ungebunden hindurch.

Die Ammoniaksalzlauge ist aber noch nicht so konzentriert, daß sie beim Erkalten Kristalle absetzen würde, sie wird daher in flachen Blei- oder Eisenpfannen oder auch in Holzbottichen, die mittelst einer Dampfschlange geheizt werden, eingedampft.

Das Verdampfen muß sehr vorsichtig geschehen. Die in der Lauge enthaltenen organischen Substanzen wirken nämlich in starker Hitze reduzierend auf das schwefelsaure Ammoniak, es bilden sich unterschwefligsaures Salz und Schwefelammonium, zwei Stoffe, die das Metall der Pfannen stark angreifen. Da außerdem dadurch viel Ammoniak in der Form des leicht flüchtigen Schwefelammoniums verloren geht, so muß der Arbeiter, sobald er den Geruch des letzteren (wie faule Eier) wahrnimmt, die Hitze mäßigen.

Die hinreichend konzentrierte Lauge wird in eiserne Kästen abgelassen, in denen sich beim Erkalten das Ammoniaksalz absetzt.

Die von den Kristallen abfließende Mutterlauge enthält noch viel Ammoniak. Sie wird, mit Schwefelsäure vermischt, bei einer neuen Destillation vorgelegt. Schließlich kann man sie auch noch einmal verdampfen und kristallisieren lassen.

Die von dieser zweiten Verdampfung resultierende Mutterlauge ist so unrein, daß sie auf Ammoniaksalz durch Kristallisation nicht weiter verwertet werden kann. Sie enthält jedoch neben anderen chemischen Verbindungen z. B. Rhodanammonium, welches durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Cyanammonium entsteht, noch bedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Man bringt sie daher in den Kessel B zurück, um das Ammoniak derselben durch Destillation mit Kalkmilch zu gewinnen.

Die soeben beschriebene Methode der Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak ist eine sehr gute, doch hat man in neuerer Zeit noch andere Apparate konstruiert, die auf demselben Prinzipe beruhen, wie die zur Rektifikation des Weingeistes dienenden sogen. Kolonnenapparate. Der Vorteil der letzteren liegt nur in dem geringeren Brennmaterial-Verbrauche. Die Beschreibung derselben würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen.

Das so erzeugte Ammoniaksalz, das einzige, welches der Landwirt kennt, welches er daher auch schlechtweg Ammoniaksalz nennt, bildet den Ausgangspunkt für alle übrigen Ammoniaksalze (Salmiak ꝛc.) und enthält je nach seinem Feuchtigkeitsgrad 20—24 Proz. Ammoniak, entsprechend 77,7—93,2 Proz. schwefelsaurem Ammoniak oder 16,5—19,8 Proz. Stickstoff.

Auch durch Auslaugen von gebrauchter Laming'scher Masse, einem Gemenge von Eisenvitriol, Kalk und Sägespähnen, welches zur Reinigung des Leuchtgases dient, wird Ammoniak gewonnen. Dasselbe kann selbstverständlich eben so rein erhalten werden, wie das aus Gaswasser bereitete, wenn man die Laugen, wie oben erwähnt, mit Kalk destilliert. In England wurden und werden vielleicht noch diese Laugen jedoch zuweilen nur eingedampft. Man erhält dann allerdings ein Produkt, vor welchem sich die Landwirte sorgfältig zu hüten haben.

Maercker untersuchte vor längeren Jahren ein solches sogenanntes „Rohammoniak" und fand in demselben:

Feuchtigkeit	8,7	Proz.	
Schwefelsaures Ammoniak . .	17,8	„	mit 5,3 % Stickstoff.
Unlösl. Stickstoffverbindungen	5,4	„	„ 1,8 „ „
Schwefelsaures Eisenoxydul . . .	15,6	„	
Schwefel	10,7	„	
Rhodanverbindungen	1,2	„	
Eisenoxydul und Schwefeleisen . .	22,3	„	
Kalk, organische Substanz . . .	14,8	„	
Sand, Thon	3,5	„	
	100,0	Proz.	mit 7,1 % Stickstoff.

Von diesen Stoffen hat nur das schwefelsaure Ammoniak eine düngende Wirkung, die unlöslichen Stickstoffverbindungen, Schwefel, Kalk, Sand und Thon sind indifferent, dagegen gehören das schwefelsaure Eisenoxydul, Eisenoxydul, Schwefeleisen und die Rhodanverbindungen zu den schädlichen Stoffen. Vor der Verwendung eines solchen Salzes muß auf das entschiedenste gewarnt werden.

Ein anderes, ebenso gefährliches Salz (sog. braunes schwefelsaures Ammoniak) ist ebenfalls von England aus in den Handel gekommen und von C. Schumann untersucht worden. Dasselbe enthielt:

Wasser	4,86	Proz.		
schwefels. Ammoniak	14,87	„	= 3,15	Proz. Stickstoff.
Rhodanammonium .	73,94	„	= 27,24	„ „
Sand 2c.	6,23	„		
	99,90	Proz.	mit 30,39	Proz. Stickstoff.

Das in demselben enthaltene Rhodan ist, wie ich schon S. 9 darlegte, für die Pflanzen ungemein schädlich und es muß daher jedes Ammoniaksalz vor der Verwendung als Dünger auf diesen Stoff untersucht werden. Das betr. Salz ist jedenfalls durch Eindampfen der bei Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks übrig bleibenden Mutterlauge erzeugt worden.

Die Produktion von schwefelsaurem Ammoniak wurde im Jahre 1871 von W. Cohn*)

in England	auf 400 000	Ctr.
„ Frankreich	„ 250 000	„
„ Holland u. Belgien . . .	„ 50 000	„
„ Deutschland	„ 100 000	„
„ den übrigen europ. Ländern .	„ 50 000	„
zusammen	auf 850 000	Ctr. geschätzt.

Seitdem diese Aufstellung veröffentlicht wurde, hat die Produktion, auch in Deutschland, bedeutende Fortschritte gemacht. Besonders die Kokereien in England, Schlesien und Westfalen stellen seit einer Reihe von Jahren das schwefelsaure Ammoniak in so bedeutenden Mengen als Nebenprodukt der Kokesgewinnung her, daß der Preis gegen früher jetzt ungemein gesunken ist.

Die Ammoniaksalzproduktion beträgt jetzt

in deutschen Kokereien . .	1 220 000	Ctr.
„ „ Gasanstalten .	280 000	„
im Ganzen in Deutschland . .	1 500 000	Ctr. schwefels. Ammoniak
„ England . . .	3 600 000	„
„ Frankreich . . .	900 000	„
„ Belgien u. Holland	600 000	„

Englands Ausfuhr allein beträgt etwa 2 000 000 Ctr.

3. Klasse: Die tierischen Abfälle.

Die Gewinnung von Düngematerialien aus tierischen Abfällen hat für das Nationalvermögen dieselbe Bedeutung, wie die Verarbeitung städtischer Exkremente. Wie diese stammen sie in letzter Reihe aus dem Acker des Landwirtes und sind von diesem im Dünger bezahlt worden. Leider aber wird der Aufsammlung derselben noch nicht die Aufmerksamkeit gewidmet, wie es wohl wünschenswert wäre, trotzdem ihre Verwertung so geringe Schwierigkeiten macht. Welche Massen von Blut gehen, selbst in kleinen Städten, jahraus jahrein in den Schlächtereien verloren und verpesten noch nebenbei die Luft. Wieviel Fleisch wird noch in den Abdeckereien vergraben und zwar nicht nur aus alter schlechter Gewohnheit, sondern weil es die Sanitätspolizei vorschreibt. Besonders wenn die betreffender Tiere an epidemischen Krankheiten, z. B. der Rinderpest, gestorben sind, ist es Vorschrift, die Kadaver mit Haut und Haar zu vergraben, und schwere Strafe würde denjenigen treffen, der versuchen sollte, dieselbe auf andere Art und Weise unschädlich zu machen oder sie sogar als Dünger zu verwerten, obgleich gerade die Manipulationen, die man bei ihrer Verarbeitung zu Dünger mit diesen Stoffen vornimmt, dieselben am besten desinfizieren. Diese

*) Ber. über die Wiener Weltausstellung 1873, Band 3.

Manipulationen laufen nämlich schließlich, wie wir sogleich sehen werden, sämtlich auf die Anwendung höherer Temperaturen hinaus; alle tierischen Stoffe werden bei ihrer Verarbeitung zu Dünger der Kochhitze oder noch höheren Hitzegraden ausgesetzt; durch Kochhitze aber werden alle lebenden Organismen und somit auch die Fäulnis erregenden und Epidemien erzeugenden Pilze getödtet. Bleiben nun allerdings die betreffenden Stoffe nach dem Kochen längere Zeit an der freien Luft liegen, so werden doch wieder Pilzkeime dieselben befallen, es wird Fäulnis eintreten, die unter Umständen Krankheiten erzeugen kann; doch gerade für die Düngerfabrikation ist es wesentlich, diese Zersetzung nach Kräften zu verhindern, weil bei derselben stets ein Teil des in den Tierstoffen enthaltenen, so kostbaren Stickstoffs verloren geht.

Dieser Zweck wird erreicht durch rasches Trocknen, denn getrocknete tierische Substanzen können jahrelang aufbewahrt werden ohne zu faulen.

Bei Betrachtung der unten beschriebenen Methoden der Düngerbereitung wird man daher erkennen, daß dieselben neben der Herstellung wertvoller Produkte aus früher, und an manchen Orten noch jetzt, wertlosen Rohstoffen, auch die vollständigste Unschädlichmachung der in Tierkadavern enthaltenen Kontagien erreichen, und daß daher die jetzt bestehenden Polizeivorschriften, die Vergrabung der an Rinderpest und ähnlichen Epidemien gestorbenen Tiere betreffend, vom volkswirtschaftlichen sowohl, als auch vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus, unrationell und daher verwerflich sind.

Die am häufigsten zur Verarbeitung kommenden, wesentlich stickstoffhaltigen Tiersubstanzen sind:

1. Das Blut. Frisch aus den Adern kommend, ist es eine rote, dickliche Flüssigkeit von 1,045 bis 1,075 spez. Gew. (6 bis 10° Bé).*) Aus dem Kreislaufe entfernt, scheidet es sich in zwei Teile, einen festen, faserigen, den Blutkuchen, und einen flüssigen, das Serum. Der Blutkuchen besteht in seiner Hauptmasse aus (Blut-) Fibrin oder Faserstoff, das Serum enthält in reichlichster Menge Eiweiß gelöst (7 bis 8 Proz.).

Insgesamt enthält das Blut annähernd in 1000 Teilen

Wasser	796 Teile
feste Bestandteile	204 „
	1000 Teile

Die festen Bestandteile bestehen aus:

191	Teilen	stickstoffhaltiger Substanz (Fibrin, Eiweiß, Globulin 2c.),
2	„	Fett,
3	„	Extraktivstoffen,
8	„	Mineralstoffen.
204	Teile.	

*) Durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mit einer feinen Spindel kann man beim Einkaufe annähernd erkennen, ob das Blut mit anderen Flüssigkeiten versetzt ist oder nicht.

Von den im Blute enthaltenen Mineralstoffen sind besonders Chlorkalium und Chlornatrium (Kochsalz), sonst Phosphorsäure, Kalk, Magnesia u. s. w. zu erwähnen. 100 Teile derselben enthalten:

Phosphorsäure 9,8 Teile
Chlorkalium . 46,0 „ entsprechend 29,0 Teilen Kali.

Je nach der Tiergattung, von der das Blut herstammt, weicht seine Zusammensetzung von obiger etwas ab. Nach Wolff enthält Blut vom

	Ochsen Proz.	Kalb Proz.	Schaf Proz.	Schwein Proz.
Wasser	79	80	79	80
Feste Bestandteile . . .	21	20	21	20
	100	100	100	100
Stickstoff	3,2	2,9	3,2	2,9
Phosphorsäure	0,04	0,06	0,04	0,09
Kali	0,06	0,08	0,05	0,15

Bei der Verarbeitung des Blutes will man vor allem das Wasser aus demselben entfernen und verfährt dabei in folgender Weise:

Man läßt dasselbe in Portionen von 20 bis 60 Centnern in einen hölzernen Bottich oder in einen schmiedeeisernen Kasten (Figur 6) fließen, in welchem etwa 15 cm über dem Boden der hölzerne (oder eiserne) Siebboden c angebracht ist, der mit einem weitlöcherigen Gewebe oder einer Weidenhorde bedeckt ist.

Das kupferne Dampfrohr b ist in seinem horizontalen Teile mit nicht zu engen Löchern versehen und am Ende geschlossen.

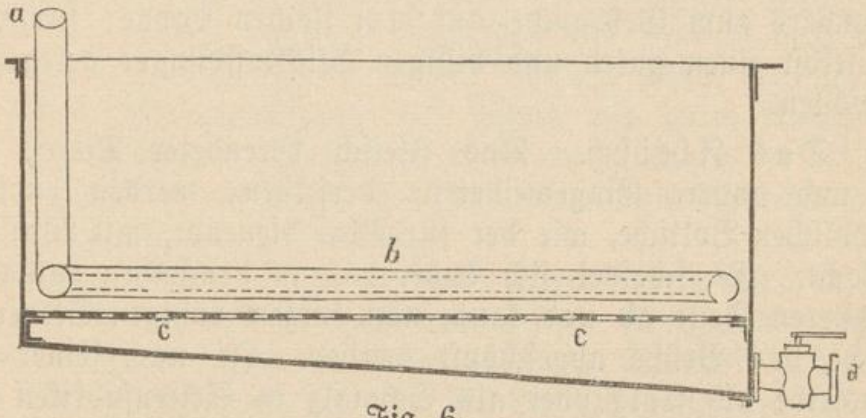


Fig. 6.

Durch Öffnen eines Hahnes bei a läßt man nun Dampf in das Blut eintreten und rührt dabei kräftig um. Nach etwa einer Stunde hat sich dasselbe durch Gerinnen des Eiweißes in eine dicke, durch und durch flockige Masse verwandelt; man stellt dann den Dampf ab, öffnet den Hahn d und läßt das schwach rötliche Blutwasser ablaufen. Ist die Arbeit mit Sorgfalt vorgenommen worden, so enthält letzteres nur

ca. 3,92 Proz. trockenen Rückstand, mit 10,92 Proz. Stickstoff, also im ganzen nur etwa 0,42 Proz. Stickstoff und ist daher nicht mehr verarbeitungswürdig, wenn man es nicht wie Urin durch Faulenlassen und Destillation verarbeiten will. Das nach ungefähr einer Stunde vollständig abgetropfte Gerinnsel ist nicht von konstanter Zusammensetzung; je nachdem es aus feineren oder gröberen Flocken besteht, enthält es mehr oder weniger Wasser. Will man dasselbe als reinen Stickstoffdünger, als Blutmehl, in den Handel bringen, so wird es in Trockenstuben getrocknet und dann zu einem feinen Pulver gemahlen, was wegen der spröden Natur der getrockneten Masse leicht von statten geht.

Die Ausbeute an trockenem Blute ist annähernd 20 Prozent des frischen, was auch mit den oben angeführten Zahlen über die ungefähre Zusammensetzung des letzteren übereinstimmt.

Das reine Blutmehl ist von rotbauner Farbe und enthält 14—15 Proz. Stickstoff nebst 7—8 Proz. Asche.

Manche Fabrikanten setzen dem Blute vor dem Kochen 1—2 Proz. konzentrierter Schwefelsäure zu, um ein rascheres Gerinnen zu bewirken, doch ist dieser Zusatz vollkommen unnötig.

In neuerer Zeit hat man auch ohne Kochen das Blut in ein trockenes und feines Pulver verwandelt: Man versetzt dasselbe zu dem Zwecke mit 1,5—3 Proz. gebranntem Kalke, durch welches es zu einem gleichmäßigen Kuchen erstarrt, der ohne zu faulen an der Luft getrocknet werden kann und ein feines geruchloses Pulver bildet.

Diese Methode bietet den Vorteil, daß sie überall ohne jegliche Fabrikanlage ausgeübt werden kann und daß die 0,4% Stickstoff, welche sonst in Blutwasser weglaufen, gewonnen werden. Sie eignet sich daher besonders zum Gebrauche auf dem flachen Lande, für Landwirte, die sich selbst einen guten und billigen Stickstoffdünger gelegentlich herstellen wollen.

2. Das Fleisch. Das Fleisch verendeter Tiere, außerdem Lungen und andere Eingeweideteile derselben, werden zuvörderst in einem ähnlichen Bottiche, wie der für Blut dienende, mit Wasser längere Zeit gekocht. Es scheidet sich dabei das in demselben enthaltene Fett zum größeren Teile ab und kann, nach kurzem ruhigen Stehen, von der Oberfläche der Brühe abgeschöpft werden. Je nach seiner Konsistenz wird dasselbe als Talg oder als Schmalz in Seifenfabriken verwertet, nachdem es, in derselben Weise wie Knochenfett (s. d.), gereinigt worden ist.

Die beim Kochen des Fleisches abfallende Brühe ist nicht weiter verarbeitungswürdig. Blutwasser und Fleischbrühe benutzt man am besten zum Berieseln von Ländereien, um die gesundheitsschädlichen Einwirkungen derselben beim Faulen zu vermeiden. Das Fleisch selbst wird wie Blut getrocknet, gemahlen, und als Fleischmehl in den

Handel gebracht. Letzteres ist von graubrauner Farbe und enthält ca. 14,5 Proz. Stickstoff und ähnliche Aschenbestandteile wie das Blutmehl.

Nach Wolff enthalten 100 Teile Fleisch vom

	Ochsen	Kalb	Schwein
Wasser	77	78	74
Stickstoff . . .	3,6	3,49	3,47
Phosphorsäure .	0,43	0,58	0,46
Kali	0,52	0,41	0,39

3. Das Horn kommt in sehr verschiedenen Formen im Handel vor.

Als Horn der Wiederkäuer in Stücken ist es im allgemeinen am reinsten und enthält, wenn es von Knochen befreit und lufttrocken ist, 13—14 Proz. Stickstoff.

Fischbeinabfälle, wenn sie nicht aus allzufeinen Spänen bestehen, sind demselben vollkommen gleichzustellen.

Horn und Fischbein in feinen Dreh- und Hobelspänen sind schon weniger zuverlässig, da sie häufig, in Werkstätten zusammengefegt, mit Kehricht, Holzspänen, und dergl. stark verunreinigt sind. Ihren Stickstoffgehalt konnte ich häufig auf nur 7—8 Proz. bestimmen.

Im ganzen reichhaltiger als diese, jedoch geringer als Horn in Stücken, sind Klauen. Dieselben bestehen im wesentlichen aus reiner Hornsubstanz, sind aber meist durch Mist und Mistjauche verunreinigt und sehr feucht.

Ebenfalls in der Hauptsache aus Hornsubstanz bestehend, sind Haare, Wolle, wollene Lumpen, alter Filz und Federn, doch ist gerade beim Ankaufe dieser Stoffe die größte Vorsicht nötig, weil ihre größere oder geringere Verunreinigung nur schwer und durch Analyse zu bestimmen ist. Während dieselben in reinem Zustande 11 bis 13 Proz. Stickstoff enthalten, enthalten sie, wie sie an die Fabriken abgeliefert werden, häufig nur 5 bis 6 Proz.

Besonders unzuverlässig in seiner Qualität ist der, in Shoddyfabriken und Wollspinnereien zusammengefegte Wollstaub. Ich habe in solchem selten über 6, oft nur 3 bis 4 Proz. Stickstoff gefunden.

Um diese Substanzen in eine für die Düngung brauchbare Form zu bringen, müssen sie, wie auch die schon vorher besprochenen Stoffe, in Mehl verwandelt werden.

Da dieselben jedoch, selbst in anscheinend vollkommen trockenem Zustande zu zähe sind, um sich vermahlen zu lassen, so bedürfen sie einer besonderen Vorbereitung.

Selbst Wollstaub, der doch schon in ziemlich fein verteilter Form sich befindet, läßt sich durch Mahlen in seiner Form kaum verbessern.

Man hat für diese Vorbereitung des Hornes zwei verschiedene Methoden, das Rösten und das Dämpfen.

Beim Rösten wird das Horn auf einer eisernen Platte oder in einem flachen gußeisernen Kessel ausgebreitet und unter kräftigem Rühren stark erhitzt. Es wird dabei dunkel und ist nach dem Erkalten brüchig und leicht zu mahlen, doch muß man, um einem Verluste an Stickstoff vorzubeugen, sehr darauf achten, daß es nicht anbrenne. Hat man das Horn in sehr feinen Dreh- und Hobelspänen, so genügt meist schon ein längeres Erhitzen auf dem Boden einer starkgeheizten Trockenstube.

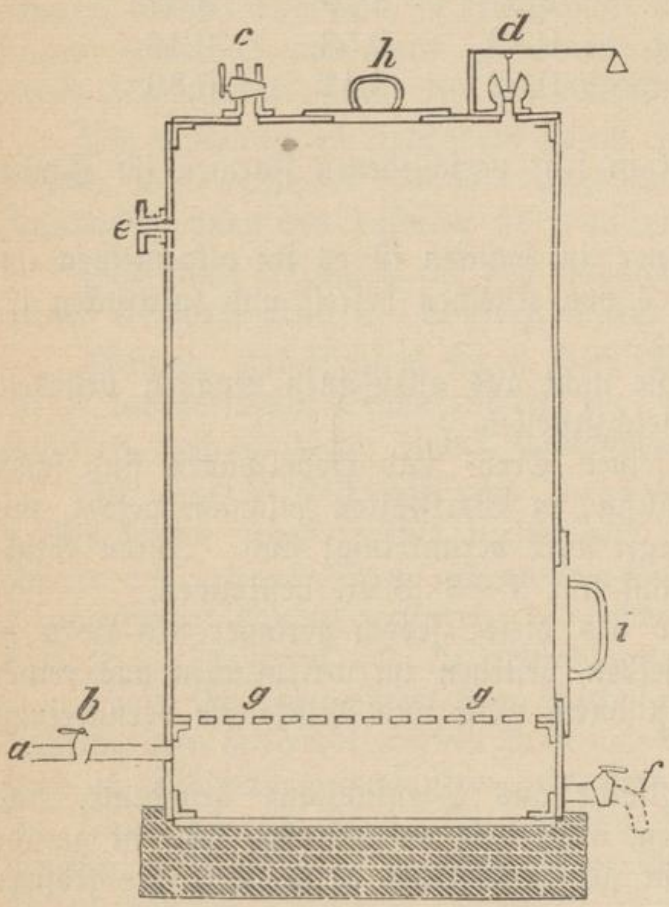


Fig. 7.

Das Rösten kann auch, wie das sogleich zu beschreibende Dämpfen, in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden, in welche man stark erhitzte Luft oder direkt Feuergase eintreten läßt (Coignet).

Das Dämpfen des Hornes geschieht in sogenannten Digestoren. Dieselben sind dampfdicht genietete liegende oder aufrechtstehende Kessel (Figur 7), die mit einem gewöhnlichen Dampfkessel in Verbindung stehen. In unserer Skizze bedeutet a das durch einen Hahn (b) abzusperrende Dampfleitungsrohr.

Oben auf dem Digestor befindet sich der Hahn c zum Abblasen des Dampfes und das Sicherheitsventil d; e ist ein Stutzen, der zum Aufsetzen eines Manometers dient.

An der tiefsten Stelle des Kessels befindet sich der Ablaßhahn f; g ist ein eiserner Siebboden.

Die Form und Größe der Digestoren ist sehr verschieden und hängt vom Belieben des Fabrikanten ab. Doch thut man gut, gewisse Normen im Auge zu behalten; so wird ein breiter und kurzer Kessel, weil seine Oberfläche im Verhältnisse zu seinem Inhalt kleiner ist, im allgemeinen nicht nur billiger herzustellen sein, sondern auch billiger arbeiten, als ein schmaler und hoher, weil an seiner Oberfläche weniger Dampf kondensiert wird.

Nachdem der Digestor durch das Mannloch h mit Horn gefüllt ist, schraubt man dasselbe luftdicht zu, öffnet den Dampfhahn b und läßt Dampf von 2—3 Atmosphären Druck eintreten. Derselbe wird sich anfangs kondensieren, sobald aber der Inhalt des Kessels sich hinreichend erwärmt hat, steigt auch der Dampfdruck in demselben. Man läßt den Dampf längere Zeit, bei größeren Hornstücken gegen zwei Stunden, einwirken, schließt dann den Hahn b, läßt einige Zeit stehen, und öffnet dann den Abblasehahn c. Ist der Druck im Kessel dem äußeren Atmosphärendruck ziemlich gleich, so entleert man den Kessel.

Man zieht zu diesem Zwecke zunächst durch den Hahn f die sogen. Hornbrühe, Dampfwasser, in welchem sich Horn aufgelöst hat, ab, öffnet dann das untere Mannloch i und zieht das gedämpfte Horn mit Haken heraus.

Dasselbe bildet, sofern es gar ist, durch und durch weiche, wie Kautschuk elastische Massen, welche in der Trockenstube zu einer schwarzen, leicht zerreiblichen, glasigen Substanz zusammentrocknen, die man auf der Knochenmühle mahlt, und als Horn- oder Klauenmehl in den Handel bringt.

Reines Hornmehl ist graugelb, oft mit einem Stiche in's Grünliche, und enthält 13—15 Proz. Stickstoff.

Die übrigen hornartigen Rohmaterialien verarbeitet man am besten mit stückigem Horn zusammen. Da nämlich Hornspäne, Wolle und dergl. ein sehr großes Volumen einnehmen, so würden davon selbst in einem großen Kessel kaum 3—4 Ctr. Platz finden. Man streut daher solche Stoffe immer nur zwischen das grobe Horn hinein, selbst wenn das auf diese Weise erzeugte Hornmehl dadurch etwas geringhaltiger werden sollte.

Die Hornbrühe enthält 1 bis 2 Proz. Stickstoff. Ich fand in derselben:

Trockensubstanz . . .	11,0 Proz.
Wasser	89,0 „
	100,0 Proz.

Die Trockensubstanz enthielt 17,6 Proz. Stickstoff, so daß sich der Stickstoffgehalt der Brühe auf 1,93 Proz. berechnet. Im Grunde genommen wäre sie daher wohl noch verarbeitungswürdig, doch ist es schwierig, ein gutes Produkt aus ihr herzustellen. Das Vorteilhafteste bleibt, sie bei Herstellung von aufgeschlossenem Knochenmehle (s. später) zuzusetzen. Dieselbe durch Faulenlassen und Destillation des Ammoniaks zu verwerten hat sich nicht durchführen lassen.

Die Methode des Dämpfens hat, auf Horn angewandt, manche Schattenseite; sie kostet viel Dampf und Arbeitslohn, und man verliert einen Teil des wertvollen Rohmaterials in Form der geringwertigen Hornbrühe; auch ist die Arbeit gesundheitsschädlich. Es ent-

wickelt sich nämlich bei Dämpfen des Hornes eine sehr flüchtige organische Substanz, die die Schleimhäute, besonders der Augen, heftig angreift. Arbeiter, die den Digestor ausräumen, also in sehr nahe Berührung mit dem frisch gedämpften Horne kommen, leiden oft tagelang an Augenentzündung. Trotzdem aber ist diese Methode bis jetzt nicht zu umgehen, weil für den Landwirt das Mehl aus gedämpftem Horne wertvoller ist, als das aus ungedämpftem: Wie wir schon gesehen haben, löst sich das Horn im Dampfwasser zum Teile auf, und zwar geschieht dies, ohne daß es seine chemische Zusammensetzung wesentlich ändert; es bildet sich wie man das wissenschaftlich nennt, eine lösliche Modifikation desselben.*)

Dieser Stoff durchdringt nach dem Dämpfen die ganze Masse des Hornes, so daß jedes einzelne Teilchen des aus demselben bereiteten Mehles teilweise löslich ist.

Infolgedessen zeigt letzteres ein großes Aufsaugevermögen für Wasser, während ungedämpftes Mehl sich abstoßend gegen dasselbe verhält, sich also nicht benetzen läßt.

Daher wird auch erstere Sorte, weil Wasser die Fäulnis erst in Gang bringt, im Boden sich leichter zersetzen, sie wird rascher und sicherer wirken, als die andere.

Der Landwirt wird daher stets gut thun, selbst einen etwas höheren Preis zu zahlen, wenn er sicher ist, auch wirklich gedämpftes Hornmehl zu erhalten.

Nach dem eben Gesagten ist die Rohdüngung mit hornartigen Substanzen entschieden zu verwerfen — obgleich sie noch häufig, besonders in der Gärtnerei, angewandt wird, — da Hornspäne, Wollstaub und dergl. kaum jemals in der feinen Zerteilung vorkommen, wie das für jede vernünftige Düngung mit konzentrierten Düngemitteln Erfordernis ist.

4. Lederabfälle. Die Lederabfälle, besonders lohgare und sämischgare, sind meist sehr billig zu haben, soweit sie nicht zur Leimbereitung tauglich sind.

Der Stickstoffgehalt derselben ist sehr schwankend, selbst wenn er nicht durch Sand oder Feuchtigkeit herabgedrückt ist.

So enthält abgetragenes Sohlleder oft nur 4—5 Proz. in reinem und vollkommen trockenem Zustande. Besser sind neue Lederschnitzel, wie sie aus den Werkstätten der Sattler und Schuhmacher kommen.

---

*) Die meisten „Proteïnstoffe" — Eiweiß, Blutfibrin 2c., — zu denen auch die Hornsubstanz gehört, existieren in löslicher und in unlöslicher Modifikation. Eiweiß z. B. ist im frischen Ei und im frischen Blut in löslicher, im gekochten Ei und im gekochten Blute in unlöslicher Form vorhanden. Die Ursachen, die den Übergang aus der einen Form in die andere bewirken, sind sehr mannichfaltiger Natur.

Ich fand in denselben, ebenfalls nach Abzug der Feuchtigkeit, 7—11 Proz. Stickstoff.

Man verarbeitet Lederabfälle in den Düngerfabriken vielfach in derselben Weise wie das Horn, indem man es nach vorgängigem Rösten oder Dämpfen in Mehl verwandelt.

Durch das Rösten nimmt das (lohgare) Leder eine schwarzbraune Farbe an und wird leicht zerreiblich, ohne jedoch in seinen chemischen Eigenschaften wesentlich verändert zu werden.

Beim Dämpfen löst es sich zum großen Teile auf. Die Lederbrühe ist oft so konzentriert, daß sie zu einer festen Gallerte gesteht, und das erzielte Mehl, welches noch allen Sand 2c. enthält, beträgt dann oft nur die Hälfte des eingebrachten Materials. Diese Methode ist daher vom ökonomischen Standpunkte aus jedenfalls nicht zu empfehlen.

Für den Landwirt hat gedämpftes Ledermehl wenig Wert, da der im lohgaren Leder enthaltene Gerbstoff, der die Zersetzung der Tierstoffe im Ackerboden verhindert, in demselben nur zum Teile zerstört ist.

Das Mehl aus geröstetem Leder ist zwar noch schlechter, doch erhält dabei wenigstens der Fabrikant den größten Teil seines Stickstoffs in demselben wieder.

Der Gehalt des Ledermehles ist, wie der des Rohmaterials, schwankend (5—9 Proz. Stickstoff).

Ein sowohl für den Landwirt, als auch für den Düngerfabrikanten vorteilhafteres Verfahren der Lederverarbeitung werden wir später, bei Gelegenheit der Bereitung von aufgeschlossenem Knochenmehle, kennen lernen.

Es wäre hier noch eine große Anzahl von stickstoffhaltigen Abfällen zu besprechen, da alle derartigen tierischen und pflanzlichen Stoffe, die, wenn verdorben, sonst nicht zu verwerten sind, doch noch in der Düngerfabrikation Verwendung finden können.

Da dieselben jedoch nur gelegentlich und selten in großen Massen in den Handel kommen, so füge ich dieselben (mit ihrem Phosphorsäure- und Kaligehalt) der nachstehenden Tabelle an.

Tabelle über den Gehalt der Stickstoff-Dünger.

Es enthalten 100 Pfund	Stickstoff Pfd.	Phosphorsäure Pfd.	Kali Pfd.	Stickstoff in der trockenen Substanz
Chilisalpeter	15,3—16,0	—	—	—
Kalisalpeter	13,6—13,7	—	45,1—46,6	—
Kali-Natron-Salpeter .	14,8 - 15,2	—	unbestimmt	—
Ammoniaksalz	19,6—20,9	—	—	—
Blutmehl	14—15	—	—	—
Fleischmehl	ca. 14,5	—	—	—
Hornmehl	13—15*)	—	—	—
Wollmehl 2c.	sehr unbest.	—	—	—
Ledermehl	5—9	—	—	—
Käse	4,53	1,15	0,25	8,42
Eier	2,58	0,37	0,15	6,64
Maikäfer	3,29	0,4—0,7	?	10,00
Engerlinge	7,92	?	?	7,92
Fettschmelzrückstände .	2,5—3,0	—	—	12,5—15†)
Thranabfälle	5 - 7	2—3	—	7,6 †)
Reines salpeters. Natr.	16,47	—	—	—
„ „ Kali .	13.86	—	46,53	—
„ schwefels. Ammoniak	21,21	—	—	—
„ Chlorammonium (Salmiak) . . .	26,17	—	—	—

Wert und Verwendung der reinen Stickstoff-Dünger in der Landwirtschaft.

Die Pflanzen nehmen ihre Stickstoffnahrung im allgemeinen, wie wir wissen, in mineralischer Form, d. h. in Form von Salpetersäure oder von Ammoniak auf. Ob die erstere oder die andere dieser beiden Verbindungen, oder ob beide von den Pflanzen aufgenommen werden, darüber sind die Akten noch nicht geschlossen, doch scheint man sich neuerdings mehr der Salpetersäure zuzuneigen. Man nimmt an, das

*) Befreit man die Hörner nicht von Knochen, so ist das Mehl selbstverständlich ärmer an Stickstoff, da ihm Knochenmehl beigemischt ist. Da jedoch gerade die in den Hörnern sitzenden Knochen einen sehr guten Leim geben, so verwertet jede rationell arbeitende Fabrik dieselben besonders. Ich sah mich aus diesem Grunde auch nicht veranlaßt, das Hornmehl in die nächste Abteilung zu verweisen, wie dies P. Wagner thut.

†) Die beiden letzten in der Tabelle aufgeführten Stoffe kommen oft in großen Massen in größeren Städten auf den Markt. Da dieselben sich jedoch noch weniger als das Leder für sich verarbeiten lassen, aus Gründen, die wir später kennen lernen werden, so habe ich dieselben in die nächste Abteilung verwiesen.

gesamte Ammoniak erleide im Boden vor seiner Aufnahme in die Pflanzen Oxydation, in derselben Weise, in der auch die Salpeterbildung in den Salpeterplantagen vor sich geht.

In neuerer Zeit angestellte Versuche mit Ammoniaksalz haben diese Ansicht sehr gefördert. Nachdem Herr Schultz-Lupitz die Beobachtung gemacht hatte, daß die Wirkung des Stallmistes ganz erheblich gesteigert wird, wenn man 40 Centner feinpulverigen kohlensauren Kalk auf den Hektar flach unterpflügt, vermutete man, daß auch die Wirkung des Ammoniaksalzes durch Beigabe von kohlensaurem Kalk erhöht würde. Auf Veranlassung der deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft wurden unter Leitung von Maercker dahin zielende Versuche angestellt. Die betreffenden Versuchs-Parzellen wurden, außer mit den zur Düngung nötigen Phosphaten und Kalisalzen, mit schwefelsaurem Ammoniak allein oder mit kohlensaurem Kalk allein, oder mit Ammoniaksalz und kohlensaurem Kalk gedüngt. Die verschiedenen Parzellen gaben gegen die Parzellen ohne Kalk und Ammoniak im Durchschnitt bedeutende Mehrerträge, und zwar betrugen dieselben

	durch Kalk allein	durch Ammoniaksalz allein	durch Kalk und Ammoniak	
bei Gerste . . .	107,6	228,9	601,6	Kilo Körner pro Hektar
„ Hafer . . .	166,0	613,7	1053,3	
„ Weizen . .	67,0	177,5	237,5	
„ Kartoffeln . .	957,8	726,8	1538,4	Kilo Knollen
„ Zuckerrüben .	— 258,0	+ 2217,0	+ 2698,0	„ „
„ Futterrüben .	+ 720,0	+ 5420,0	+ 4640,0	„ „

Diese Versuche zeigen, daß Ammoniaksalz allein schon die Erträge der mit Phosphorsäure genügend versehenen Äcker wesentlich erhöht, jedoch noch bedeutend mehr durch Unterpflügen von kohlensaurem Kalk. Die Ursache für diese Erscheinung liegt darin, daß der kohlensaure Kalk die Bildung von Salpetersäure begünstigt.

Diese Versuche bestätigen aber auch die schon alte Beobachtung, daß Ammoniaksalze in saurem oder schwach alkalischem Boden nichts nützen, sondern nur in stark kalkhaltigem Boden zur vollen Wirkung gelangen. Jedenfalls wirken Ammoniak und Salpetersäure gleich günstig auf die Ernährung der Pflanzen, wenn man nur diesen Punkt sorgfältig ins Auge faßt.

Die Wirkung der reinen Stickstoffdüngung ist jedoch eine beschränkte, so sehr auch meist der Landwirt geneigt ist, derselben einen allgemeinen Wert beizulegen. Es gilt für dieselbe eben dasselbe Gesetz, welches für jede andere Düngung mit einzelnen Nährstoffen gilt: Sie ist nutzlos, wenn es auch nur an einem der übrigen Pflanzennährstoffe mangelt; ja sogar, da Stickstoffzufuhr ein sehr rasches und kräftiges Wachstum der Pflanzen, also einen bedeutenden Konsum aller Nährsalze, hervorruft, so müssen letztere in

bedeutend höherem Maße vorhanden sein oder eingeführt werden, als ohne dieselbe, weil sonst der Boden bald gar nicht mehr ertragsfähig sein würde. Reine Stickstoffdüngung, so auffallend auch ihre Erfolge im Anfange scheinen mögen, ist eben nichts anderes, als was Liebig mit dem Worte „Raubbau" bezeichnete. Die Stickstoffdüngung wird erst eine rationelle, wenn gleichzeitig die übrigen Pflanzennährstoffe, vor allem also Kali und Phosphorsäure, dem Boden zugeführt werden.

Von den oben besprochenen Stickstoffdüngern sind die tierischen Abfälle gegenüber den stickstoffhaltigen Salzen durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet, sie unterscheiden sich infolgedessen von denselben auch wesentlich durch ihre langsamere Wirkung auf die Vegetation. Eine solche kann nur stattfinden in dem Maße, wie sich dieselben zersetzen, d. h. wie sich Ammoniaksalze (kohlensaures Ammoniak) resp. salpetersaure Salze bilden. Der Landwirt ist bei diesen daher ausschließlich auf die Herbstdüngung angewiesen; die Sicherheit der Wirkung steht alsdann außer Frage, während bei Frühjahrsdüngung ein kaum nennenswerter Erfolg erzielt werden würde.

Dabei ist jedoch in noch höherem Maße als für die Düngung mit Ammoniaksalzen die Gegenwart von Kalk nötig, da die Zersetzung der Tierstoffe zu Ammoniak-Verbindungen und der Ammoniak-Verbindungen zu Salpetersäure-Verbindungen erst durch diesen lebhaft in Gang kommt.

Es würde daher auch falsch sein, solchen Dünger auf Moorboden zu verwenden, da dieser nicht nur arm an Kalk ist, sondern auch Stoffe enthält (Humussäure), die die Zersetzung der Tierstoffe verhindern.

Am energischsten von allen Stickstoffdüngern wirkt der Chilisalpeter, einesteils weil er von allen der löslichste ist, anderenteils weil die Pflanzen ihren Stickstoffbedarf vorzugsweise in Form von Salpetersäure aufnehmen. Gegen die Anwendung desselben ist viel geschrieben worden, und besonders die Zuckerfabrikanten sind im großen ganzen Gegner desselben gewesen, weil derselbe sehr häufig die Qualität der Rüben verringert. Maercker hat es nun unternommen, den Chilisalpeter zu rechtfertigen, indem er die Verhältnisse klar legt, unter denen die Anwendung desselben rationell ist. Da sich seine Ideen nicht wohl im Auszuge mitteilen lassen, lasse ich den Wortlaut des betreffenden Teils seiner Abhandlung hier folgen:

„Eine starke Gabe von Chilisalpeter (oder allgemeiner ausgedrückt, vom Stickstoff überhaupt) hat auf die Vegetation eine derjenigen der Phosphorsäure entgegengesetzte Wirkung, indem die Vegetation hierdurch ausgedehnt wird, während wir bei der Phosphorsäure eine reifebeschleunigende Wirkung kennen lernten."

„In diesem Satz liegt der Schlüssel zu allen bisher unerklärten Wirkungen des Chilisalpeters und gleichzeitig auch das Mittel, seine ungünstigen Wirkungen vermeiden zu lernen."

„Der Chilisalpeter, in größeren Mengen einseitig gegeben, erzeugt eine gewisse Spätreife der Pflanze, welche sich in den meisten Fällen ungünstig auf die Zusammensetzung äußern wird. Bei den Cerealien wird die längere Ausdehnung der Vegetation Pflanzen erzeugen, welche noch mit der Ausbildung der Stengel- und Blätterorgane zu einer Zeit beschäftigt sind, wo andere Pflanzen bereits in den Körneransatz eingetreten sind, und wenn dann Verhältnisse eintreten, durch welche die Pflanze abstirbt, so wird hier eine reife, mit vollkommen entwickelten, dort aber eine mit unvollkommen ausgebildeten Körnern versehene Pflanze absterben, d. h. es wird im letzteren Falle viel Stroh, aber wenig Körner, und diese dann noch schlecht entwickelt, geben. Bei den Zuckerrüben prägt sich das Verhältnis noch viel deutlicher aus, indem die einseitig stark mit Chilisalpeter gedüngten Rüben zwar groß, aber zuckerarm, und dagegen reich an jenem „Nichtzucker" sind, der von den Zuckerfabrikanten so gefürchtet ist, weil er den in der Rübe vorhandenen Zucker schwer gewinnbar macht. Die gleichen Kennzeichen finden sich nun aber auch bei einer unreifen Rübe, welche erst in ihren letzten Vegetationsstadien das einseitige Anwachsen des Zuckers, und das Zurücktreten des Nichtzuckers zeigt, — die „Chilisalpeterrübe" ist somit eine unreife Rübe. Schon äußerlich kennzeichnet sich übrigens die Wirkung der einseitigen Chilisalpeterdüngung bei den Rüben durch das längere Grünbleiben des Krautes, welches oft bis in den November hinein die noch nicht vollendete Reife anzeigt, während das Kraut aller übrigen Rüben längst abgestorben ist. Da die Jahreszeit alsdann zur Ernte drängt, so bleiben solche Rüben natürlich unreif. Daran ist also nicht zu zweifeln, daß unter Umständen eine schädliche Wirkung des Chilisalpeters durch die Verlängerung der Vegetation und die Erzeugung unreifer Produkte eintritt, und es bleibt nur zu erörtern, unter welchen Umständen diese Gefahr am dringendsten oder weniger dringend ist, und wie man am besten die Erntemasse-vermehrenden Eigenschaften des Chilisalpeters, ohne seine Qualität-schädigenden Wirkungen zur Geltung kommen zu lassen, ausnutzen kann."

„Die Praxis des Zuckerrübenbaues hat auf diesem Gebiete eine ansehnliche Summe von Erfahrungen gesammelt, von denen nur zu bedauern ist, daß sie nicht früher in die Öffentlichkeit gedrungen sind: „je später man den Chilisalpeter anwendet, um so gefährlicher wirkt derselbe durch die Verlängerung der Vegetation und die Erzeugung unreifer Pflanzen."

„Man hat allgemein die Erfahrung gemacht, daß eine späte Kopfdüngung mit Chilisalpeter auf Getreide die Neigung zur einseitigen Stroh- und zurücktretenden Körnerbildung weit mehr hervortreten ließ, als eine frühe Kopfdüngung oder gar eine Anwendung des Chilisalpeters vor der Bestellung; besonders gefährlich zeigte sich aber die Kopf-

düngung für die Zuckerrüben, so daß ein Verbot der Kopfdüngung hier durchaus gerechtfertigt erscheint."

„Das eben beschriebene Verhalten der Pflanze gegen eine späte Chilisalpeterdüngung ist auch vollkommen erklärlich. Die Gabe leicht assimilierbarer Salpetersäure bringt in der Pflanze sofort das Bestreben hervor, ihre Körpermasse von neuem zu vermehren. Meistens sieht man die mit einer Kopfdüngung versehene Pflanze wenige Tage nach Darreichung derselben kräftig ergrünen, große Blätter und Stengel ausbilden, kurz in eine neue lebhafte Vegetation eintreten; durch diese werden nun Stoffe, welche von der Pflanze bereits für bestimmte Zwecke, z. B. zur Körnerbildung oder Zuckererzeugung als Vorrat angesammelt waren, in Anspruch genommen und zum Zwecke der Ausbildung eines größeren Körpers verwendet, in welchem dann erst von neuem die Ansammlung jener Stoffe erfolgen muß — wird alsdann durch äußere Bedingungen die Vegetation früher beendet als jene Ansammlung beendet war, so werden eben unreife Pflanzen erzeugt. Daraus folgt, daß die Darreichung des Chilisalpeters um so gefährlicher sein muß, je später dieselbe geschieht, wobei sogar der Fall denkbar wäre, daß eine sehr spät mit Chilisalpeter gedüngte Zuckerrübe gezwungen würde, von dem bereits angesammelten Zucker gewisse Mengen für die Vergrößerung des Körpers herzugeben und damit zuckerärmer zu werden, als sie vorher war. Aus den vorhergehenden Erörterungen folgt aber auch noch ein zweiter Schluß: eine öfter wiederholte Gabe von Chilisalpeter wird schädlicher wirken müssen, als eine einmalige. Auch diesen Satz werden wir erklärlich finden. Wir sehen, daß eine Gabe von Chilisalpeter die Tendenz zu einem neuen Beginn der Vegetation auf Kosten der Reife hervorbrachte; nach einiger Zeit würde die Pflanze, nachdem sie den durch den Chilisalpeter hervorgebrachten Trieb überstanden, wieder in das Stadium des Reifens eintreten — empfängt sie nun aber von neuem eine Gabe von Chilisalpeter, so tritt die Tendenz zum Wachstum wiederum hervor und das Reifen in den Hintergrund und somit wird jede neue Gabe die Reife verringern, und je öfter man den Chilisalpeter anwendet, um so gefährlicher wird er in seiner Wirkung sein müssen."

„Die in den obigen Sätzen gipfelnden schlechten Erfahrungen, welche man mit der falschen Anwendung des Chilisalpeters machte, geben nun aber den sichern Hinweis auf die richtige Anwendung des Chilisalpeters: „die frühzeitige Anwendung desselben ist die dabei zu beobachtende Grundregel." Bei frühzeitiger Verwendung wird die junge Pflanze zur Ausbildung eines größeren Körpers gezwungen, aber ihre Reife wird in einem späteren Stadium der Entwickelung nicht mehr unterbrochen und die Gefahr der Erzeugung von unreifen Pflanzen ist dann nicht mehr so dringend — darin liegt das ganze Rätsel der Anwendung des Chilisalpeters; frühzeitige und andererseits spätere An-

wendung bringen so verschiedene Erfolge hervor, daß man glauben sollte, man habe es gar nicht mit demselben Düngemittel zu thun. Wie man die frühzeitige Darreichung des Chilisalpeters für die einzelnen Feldfrüchte ausüben soll, mag nachher bei Besprechung der Anwendung des Chilisalpeters für die einzelnen Feldfrüchte spezialisiert werden. Vorher sind jedoch noch einige andere Verhältnisse zu erörtern — mit der frühzeitigen Anwendung des Chilisalpeters allein ist nämlich noch nicht alles gethan. Eine kleine, nicht regelmäßig sich wiederholende Gabe wird bei frühzeitiger Anwendung allerdings ohne jeden schädlichen Einfluß sein, bei stets wiederholter und starker Anwendung tritt aber erfahrungsmäßig trotz der frühzeitigen Gabe noch eine Reifeverzögerung, natürlich nicht so stark, wie bei später, deutlich hervor. Nicht ohne Grund haben wir aber bei der Besprechung der Phosphorsäure die reifebeschleunigende Wirkung dieses Pflanzennährstoffes betont, denn wir gewinnen nun in der Phosphorsäure ein Mittel, um die reifeverzögernde Wirkung des Chilisalpeters (oder Stickstoffs im allgemeinen) bis zu einem gewissen Grade aufzuheben — und dieses Mittel hat sich in der Praxis glänzend bewährt; das Getreide, welches ohne Phosphorsäuredüngung viel Stroh und wenig Korn gab, zeigte mit derselben einen reichlichen Körnerertrag, die Zuckerrübe, welche ohne die Phosphorsäuredüngung unreif blieb, wurde mit derselben reif und zuckerreich. Kurz — eine sehr reichliche Beigabe von Phosphorsäure erweist sich als notwendig, wenn man den Chilisalpeter in starkem Maße anwenden will. Die Vernachlässigung dieses Grundsatzes hat sich schon so oft sehr schwer gerächt und eigentlich den Chilisalpeter in Mißkredit gebracht, ebenso wie andererseits das Erkennen und Befolgen desselben von höchstem Segen für die Ertragsfähigkeit der Landwirtschaft gewesen ist. Selbstverständlich hat das Aufheben der reifeverzögernden Wirkung des Stickstoffs durch eine große Gabe an Phosphorsäure eine gewisse Grenze; giebt man gar zu viel Stickstoff, so hilft schließlich keine Phosphorsäuregabe mehr. Hier das richtige Maß zu finden, muß durch Versuche für die speziellen Verhältnisse ergründet werden."

„An dieser Stelle ist außer der zu beachtenden Wirkung des Chilisalpeters auf die Vegetation, auch ein bisher wenig gekannter Einfluß dieses Düngemittels auf die mechanische Beschaffenheit des Bodens zu würdigen. Selbst kleinere Quantitäten von Chilisalpeter binden — wie der Praktiker es bezeichnend ausdrückt — den Boden stark ab, d. h. sie erzeugen auf demselben eine zusammenhängende harte Kruste, welche einerseits der Luft den Zutritt zum Boden erschwert und andererseits den ungünstigen mechanischen Einfluß auf das Wachstum und die Ausdehnung der Pflanzen hat. Dieser schädliche mechanische Einfluß des Chilisalpeters kann nur durch häufiges Brechen der entstandenen Kruste, unter der Anwendung der Hacke, gehoben werden, und es muß die sorgfältigste mechanische Bearbeitung des Bodens als eine „conditio

sine qua non" der Anwendung des Chilisalpeters bezeichnet werden. Die Chilisalpeterwirtschaften der Magdeburger Börde haben die Notwendigkeit der sorgfältigsten Kultur auch längst erkannt, und dort findet die sorgfältigste Pflege des Bodens, die überhaupt denkbar ist, statt, indem nicht allein die eigentlichen Hackfrüchte, sondern das Winter- und selbst das Sommergetreide mehrere Male, so oft es irgend angeht, gehackt werden."

„Ein anderer Einfluß des Chilisalpeters äußert sich auf die Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens, indem es erscheint, als ob eine stärkere Düngung mit Chilisalpeter den Boden zum Festhalten größerer Feuchtigkeitsmengen disponiere."

„An der Richtigkeit dieser Beobachtung, wenigstens dem äußeren Anscheine nach, ist nicht zu zweifeln; die Stellen, wo Säcke mit Chilisalpeter im Felde gestanden haben, und wo aus denselben durch Unachtsamkeit erhebliche Mengen verstreut wurden, zeichnen sich noch jahrelang als feuchte Stellen im Acker aus. Besonders charakteristisch trat diese feuchtmachende Wirkung des Chilisalpeters bei Versuchen hervor, die zur Prüfung des Wertes der Chilisalpeterdüngung für Kartoffeln, auf Veranlassung des Verfassers, ausgeführt wurden. Um die Grenzen der Chilisalpeterdüngung aufzufinden, wurden Versuchsstücke von je ein Morgen Größe abwechselnd mit ungedüngten Parzellen, im Frühjahr mit einer Chilisalpetergabe von 1—5 Ctr. bedacht. Im Herbst, nach der Kartoffelernte, hatte dieses Feld (Lößlehmboden) nun ein schachbrettartiges Aussehen gewonnen; nach einigen Regengüssen hatten zwar die ungedüngten Parzellen das normale Aussehen des durchlässigen milden Lehmbodens behalten, mit Zunahme der Chilisalpeterdüngung nahm aber der Feuchtigkeitsgehalt zu, und die Parzelle mit 5 Ctr. Chili glich vollkommen einem Morast. Eine Erklärung für das geschilderte Verhalten weiß der Verfasser vorläufig nicht zu geben; die hygroskopischen Eigenschaften des Chilisalpeters dürften wohl zu gering sein, um in Betracht zu kommen, denn zugegeben, daß 1 Teil Chilisalpeter 1 Teil Wasser zurückhielte, sind doch diese Mengen auf eine größere Ackerfläche verteilt, verschwindend; 1 Ctr. Chilisalpeter würde alsdann 1 Ctr. Wasser pro Morgen anziehen, d. h. pro Quadratmeter 0,04 Pfd. — eine kaum bemerkenswerte Menge. Eher dürfte die wasseranhaltende oder anziehende Kraft des Chilisalpeters auf osmotische Vorgänge im Boden zurückzuführen sein. Es wird übrigens einleuchten, daß die eben besprochene Eigenschaft des Chilisalpeters von der höchsten Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Düngemittel ist, und der Verfasser behält sich vor, an einer anderen Stelle hierauf ausführlich zurückzukommen."

„Endlich sind noch gewisse, in anderer Richtung liegende Vorsichtsmaßregeln bei der Anwendung des Chilisalpeters zu beobachten. Das mit Chilisalpeter gedüngte Getreide, namentlich das Sommergetreide,

muß bei einer sehr schwachen Aussaat sehr weit gedrillt werden. Geschieht dies nicht, so tritt leicht eine Neigung zum Lagern und zur einseitigen Strohbildung ein. Bei der üppigen Entwickelung, welche jede einzelne Pflanze unter dem Einfluß der Düngung mit Chilisalpeter zeigt, erhält sie bei engem Stande zu wenig Licht, um sich normal entwickeln zu können; sie nimmt den Charakter der unter Lichtmangel gewachsenen „etiolierten" Pflanze an, die mit langen und schwachen Internodien dem Umknicken leicht ausgesetzt ist. Die Drillweite wird denn auch in den rationellen Chilisalpeterwirtschaften auf das äußerste Maß ausgedehnt, das Quantum der Aussaat auf das niedrigste eingeschränkt. Bei Zuckerrüben liegt die Sache gerade umgekehrt — die starke Anwendung des Chilisalpeters bedingt hier eine enge Stellung der Rübenpflanzen. Man weiß bei uns längst in der Praxis der Zuckerrübenwirtschaft — was neuerdings von Frankreich als eine neue Entdeckung verkündet wird — daß man bei einer engeren Stellung zuckerreichere Rüben erzielt als bei einer weiteren. Besonders gefährlich, ja sogar unzulässig, wird nun aber die weite Stellung bei einer starken Chilisalpeteranwendung, wo die Rüben ohnehin schon zur Ausbildung eines großen, zuckerarmen Körpers neigen."

„Hiermit schließt der Verfasser mit Darlegung der allgemeinen Bedingungen für die Anwendung des Chilisalpeters; er verhehlt sich nicht, daß mit der Anwendung dieses so energisch wirkenden Düngemittels mancherlei Gefahren und Bedenken verknüpft sind, dieselben lassen sich aber meistens auf die falsche Anwendung des Chilisalpeters zurückführen. Hält man sorgfältig alle notwendigen Bedingungen ein, so muß man rückhaltlos anerkennen, daß der Chilisalpeter das wirksamste aller bekannten künstlichen Düngemittel ist, dem noch eine große Zukunft bevorsteht. So wie er in der Hand des unverständigen Landwirtes zu großem Unheil gereichen kann, wird er in der Hand des wirklich denkenden Landwirtes zum Segen werden."

„Es erübrigt nun noch zu besprechen, in welchen Bodenarten und für welche Feldfrüchte der Chilisalpeter hauptsächlich zu verwenden sei."

„Bedenklich dürfte die Anwendung des Chilisalpeters in kalten Bodenarten und in Höhenlagen erscheinen, wo ohnehin die Verhältnisse für den rechtzeitigen Eintritt der Reife ungünstig liegen. Die reifeverzögernde Wirkung könnte hier in unheilvoller Weise zur Geltung kommen und vielleicht durch die unter günstigeren Verhältnissen dagegen mit Erfolg zu verwendende sorgfältige Kultivierung und forcierte Phosphorsäureverwendung nicht genügend aufgehoben werden. Indessen liegen dem Verfasser zu wenig Erfahrungen darüber vor, um ohne weiteres absprechend urteilen zu können."

„Geringere Bedenken liegen bei der Verwendung des Chilisalpeters in leichterem Boden vor: in demselben neigen alle Feldfrüchte aus begreiflichen Gründen ohnehin zu einer wenig erwünschten Frühreife, so-

daß eine reifeverzögernde Wirkung hier nur willkommen ist, jedenfalls aber keine Kalamität hervorruft. Die Wirksamkeit des Chilisalpeters im Sanddoden ist eine eminente, von keinem anderen Düngemittel übertroffene, weder Guano noch ammoniakalische Düngemittel können sich mit demselben messen. Gerade als stickstoffhaltiges Düngemittel für den Sandboden verdient daher der Chilisalpeter die höchste Beachtung. Bei der Nährstoffarmut des Sandbodens darf allerdings die Anwendung des Chilisalpeters nur mit großer Vorsicht geschehen, da sonst dieser Boden mit seinem geringen natürlichen Rückhalt bald der Erschöpfung entgegengeführt werden dürfte. Die geringe Empfänglichkeit für lösliche Phosphorsäure wird die Verwendung von Superphosphaten nicht ratsam erscheinen lassen, dagegen besitzt man in dem Knochenmehl ein vortreffliches für den Sandboden seit langer Zeit bewährtes Mittel, um den durch die Anwendung des Chilisalpeters gesteigerten Phosphorsäurebedarf zu decken." *)

„Die Empfänglichkeit des Sandbodens für die Düngung mit Kalisalzen läßt endlich die Erschöpfung des Bodens an Kali durch den Chilisalpeter unbedenklich erscheinen."

„Der geeignetste Boden für die Verwendung des Chilisalpeters bleibt allerdings der humose, tiefgründige, milde Lehm- und Mergelboden, welcher — selbstverständlich unter aller Reserve — für den Chilisalpeter geschaffen erscheint."

„Für den Anbau von Zuckerrüben hat wohl der Chilisalpeter die intensivste Verwendung gefunden, indem man ihn als ein vorzügliches Mittel, die Erträge an Erntemasse zu vermehren, kennen gelernt hat; er darf jedoch wegen seiner die Qualität schädigenden Eigenschaften gerade für Zuckerrüben nur mit besonderer Vorsicht verwendet werden, und hat durch die Unterlassung der notwendigen Maßregeln in den Kreisen der Zuckertechniker viele Feinde gefunden. Daß dieser Widerstand gegen die unverständige Anwendung ein berechtigter ist, wird von dem Verfasser gern zugegeben, aber darum den Chilisalpeter ganz als Rübendüngemittel verbieten zu wollen, wie dieses vielfach geschieht, heißt doch das Kind mit dem Bade ausschütten. Man wirke durch Belehrung und Vorschriften der falschen Anwendung entgegen, gestatte aber die verständige Anwendung dieses segensreichen Düngemittels."

„Zur falschen Anwendung gehört zunächst für die Rübe ganz besonders die Kopfdüngung mit Chilisalpeter, welche, je später sie gegeben wird, um so schädlicher auf die Qualität einwirkt. Ein Verbot der Kopfdüngung mil Chilisalpeter ist daher als durchaus gerechtfertigt zu bezeichnen. Wann soll nun aber der Chilisalpeter für

---

*) Neuerdings auch im Thomasmehl und im präzipitierten phosphorsauren Kalke.

Zuckerrüben gegeben werden? In den Wirtschaften der Magdeburger Börde befolgt man allgemein das von dem hochverdienten Ökonomierat Schäper zu Gr.-Wanzleben angegebene System, die Hälfte des zur Düngung für Rüben bestimmten Salpeters im Herbste vierspännig unterzupflügen, die andere Hälfte mit dem nötigen Superphosphat im Frühjahr bei der Bestellung auszustreuen, aber nicht die geringste Menge zur Kopfdüngung zu verwenden."

„Nach den bisher über das Verhalten der Salpetersäure im Boden herrschenden Ansichten sollte man die Herbstanwendung des Chilisalpeters für widersinnig erklären. Man nimmt an, daß die Salpetersäure vom Boden nicht absorbiert wird, daher in ihrer ganzen Menge gelöst bleibend, den Bewegungen der Bodenfeuchtigkeit folgt, im Laufe des Winters in den Untergrund sinkt und dort entweder den Wurzeln unzugänglich bleibt, oder mit dem Untergrundwasser abfließt. Diese Spekulationen haben dazu geführt, den Chilisalpeter in den Ruf eines nur zur Kopfdüngung geeigneten Düngemittels zu bringen, und doch verhält sich die Sache grade umgekehrt, so daß der Chilisalpeter zur Kopfdüngung nur unter ganz besonderen Umständen verwendet werden darf. Man hat es bisher nicht unternommen, die theoretischen Spekulationen durch den praktischen Versuch zu prüfen — die Praxis entschied hier aber in ganz anderem Sinne und ist zu dem Resultat gekommen, daß die Erfolge der Herbstverwendung des Chilisalpeters nicht abzuleugnen sind. Tritt man der Sache näher, so wird es auch ohne weiteres verständlich scheinen. Die auf demselben Felde in schneller Folge kultivierte Zuckerrübe muß in ihren tiefgehenden Wurzeln auf die Dauer den Untergrund an Nährstoffen und, da der Stickstoff der von ihr in größter Menge gebrauchte Stoff ist, besonders an Stickstoff erschöpfen; letzteren wieder in den Untergrund zu bringen, ist nun die Aufgabe der Herbstdüngung mit Chilisalpeter. Gerade dadurch, daß die Salpetersäure nicht absorbiert wird, ist ihr die Möglichkeit geboten, in den Untergrund hinabzusteigen und dort den bald nachdringenden Wurzeln der Rübe den nötigen Stickstoff zu liefern. Man hat aber offenbar die Gefahr des Hinabsteigens überschätzt, indem man, ohne dazu Grund zu haben, annahm, die Salpetersäure fiele sofort in das „Bodenlose." Nach Versuchen, welche Dr. Holdefleiß auf des Verfassers Veranlassung ausführte, Versuche, die zur Zeit die weiteste Ausdehnung finden werden, ist es damit wenigstens in den zum Rübenbau geeigneten Bodenarten gar nicht so schlimm. Ja, selbst wenn man zugiebt, daß ein Teil durch die abfließende Feuchtigkeit fortgeführt wird, so kann man doch das Verfahren der Untergrundsdüngung durch den Chilisalpeter rechtfertigen, denn der zurückbleibende Teil wirkt immer noch genug. Endlich aber überschätzt man auch die Bewegung der Bodenfeuchtigkeit, aus dem Untergrund der meisten Felder fließt ja überhaupt kein Wasser ab und in diesem Falle ist eine Verlustquelle

gar nicht vorhanden. Von solchen Gesichtspunkten aus wird man die Herbstverwendung des Chilisalpeters wohl als rationell gelten lassen. Wenn somit durch die Herbstverwendung für die Versorgung des Untergrundes mit Stickstoff gewirkt ist, so muß außerdem auch der Ackerkrume eine gewisse Menge von Stickstoff zugeführt werden, welche die Pflanze, bevor sie mit ihren Wurzeln tiefer geht, oder die flach verlaufenden Wurzeln derselben mit Stickstoff zu versehen hat; darum darf die Frühjahrsverwendung einer zweiten Portion Chilisalpeter nicht unterlassen werden, wenn man die erste Portion bereits im Herbst ausstreute. In dieser Weise wird denn auch die Düngung mit Chilisalpeter in der Magdeburger Börde ausgeführt, wobei nochmals die Unzulässigkeit, namentlich der späten Kopfdüngung mit Chilisalpeter betont werden mag."

„Über die Mengen von Chili-Salpeter, welche man so verwenden darf, ist es nun schwer, bestimmte Angaben zu machen, weil dabei die sonstigen Wirtschaftsverhältnisse zu sehr mitsprechen. Eine Wirtschaft mit eingeschränkter Viehhaltung und danach geringer Stallmistproduktion, wird mehr verwenden können, als eine solche mit reichlicher Viehhaltung; ein weniger humoser, stickstoffarmer Boden wird mehr vertragen können, als ein humusreicher, ein kalter Boden weniger, wie ein warmer, kurz allgemeine Angaben sind darüber nicht zu machen, es muß eben Sache des Versuches für jede einzelne Wirtschaft sein. Für den milden und in allen Beziehungen vorzüglichen Boden der Magdeburger Börde mag angeführt werden, daß die Chilisalpeterdüngung für Zuckerrüben, beiläufig bei einer sehr schwachen Viehhaltung $2^1/_2$ Ctr. p. Morgen beträgt, wovon p. Morgen 1 Ctr. im Herbst untergepflügt, $1^1/_2$ Ctr. im Frühjahr bei der Bestellung ausgestreut werden. Die dort gebräuchliche Beigabe an löslicher Phosphorsäure beträgt 30 Pfd. in $1^1/_2$—2 Ctr. Bakerguanosuperphosphat; aus früher dargelegten Rücksichten würde der Verfasser raten, dieselbe auf 40 Pfd. zu erhöhen."

„Die Samenrübe scheint die größte Chilisalpetermenge zu vertragen, indem in der Börde als Normalgabe 3 Ctr. p. Morgen gegeben werden — oft ohne Superphosphat, was indessen der Verfasser nicht billigen möchte."

„Über die Verwendung des Chili-Salpeters zu Kartoffeln mag folgendes bemerkt werden. Die Zulässigkeit der Herbstverwendung des Chili-Salpeters muß vorläufig hier als zweifelhaft bezeichnet werden, da die Kartoffel eine flacher wurzelnde Pflanze als die Zuckerrübe ist; dagegen zeigt sich die Anwendung bei der Bestellung von ausgezeichnetem Erfolge. Selbst neben einer starken Stallmistdüngung ist der Erfolg noch in die Augen springend, während andere stickstoffhaltige Düngemittel neben dem Stallmist nicht mehr zu wirken scheinen. Die Kopfdüngung ist ebenfalls nicht anzuraten, obgleich die Kartoffelpflanze gegen dieselbe nicht so empfindlich ist wie die Zuckerrübe; man unter-

lasse trotzdem aber die Kopfdüngung auch hier lieber ganz, da sie keinen Vorteil gegen die Verwendung bei der Bestellung bietet."

„Ebenso zieht sich die Kartoffel auch weniger empfindlich gegen eine unterlassene Phosphatgabe, als die Zuckerrübe. Bei sehr hoher einseitiger Stickstoffdüngung scheint allerdings zuweilen der Stärkegehalt deprimiert zu werden, aber doch nicht annähernd so wie der Zuckergehalt der Rübe unter gleichen Verhältnissen. Man kann deshalb die Phosphatgabe neben dem Chili-Salpeter einschränken, dieselbe gänzlich fortzulassen, würde jedoch schon aus Vorsicht nicht anzuraten sein."

„Die Mengen von Chili-Salpeter, welche für die Kartoffel bewährt sind, müssen auf 1—1½ Ctr. bei dem Anbau ohne frische Stallmistdüngung, auf ½—1 Ctr. mit frischer Stallmistdüngung angegeben werden. Als Phosphatdüngung reichen 15—20 Pfd. lösliche Phosphorsäure aus."

„Für Wintergetreide liegt die Möglichkeit vor, den Chili-Salpeter im Herbst, im Frühjahr, oder zu beiden Zeiten anzuwenden. Die mit der Herbstverwendung des Chili-Salpeters gemachten Erfahrungen lauten nicht eben günstig; für Weizen jedoch noch eher wie für Roggen. Namentlich auf den leichteren Bodenarten sieht man von der Herbstdüngung mit Chili-Salpeter oft gar keine Erfolge — es scheint daher die Möglichkeit des Versinkens in den Untergrund bei den leichten, durchlässigeren Bodenarten eher vorzuliegen, als bei dem weniger durchlassenden Rübenboden. Vielleicht ist ein Hinabsinken des Stickstoffs für das Getreide, wegen der nicht so tief gehenden Wurzeln, gar nicht erwünscht — kurz man soll im Herbst das Wintergetreide nicht mit Chili-Salpeter, sondern lieber mit aufgeschlossenem Guano oder ammoniakalischem Superphosphat düngen."

„Für die Fühjahrsdüngung ist aber der Chili-Salpeter vorzüglich angebracht — und dieses ist eins der wenigen Beispiele, wo man denselben zur Kopfdüngung verwenden soll. Man soll ihn aber alsdann frühzeitig genug ausstreuen, denn zögert man zu lange damit, so wird die oben ausführlich besprochene Gefahr der Erzeugung von großen Strohmassen und von wenig Korn immer dringender. Bei frühzeitiger Anwendung und wenn man das Getreide im Herbst reichlich mit Phosphaten versah, ist jedoch der Einfluß des Chili-Salpeters ein ganz eminenter. Für die besseren Bodenarten wählt man gewöhnlich ½—1 Ctr. Chili-Salpeter, im März oder spätestens in den ersten Tagen des April ausgestreut, für die leichten genügten oft ½—¾ Ctr., wobei bemerkt werden mag, daß gerade das Zusammenwirken einer Knochenmehlgabe im Herbst, und eine Überdüngung mit Chili-Salpeter im Frühjahr, von dem ausgezeichnetsten Erfolge begleitet ist."

„Für den Raps bewährt sich eine zeitige Frühjahrsdüngung mit Chili-Salpeter ebenfalls sehr gut, während dieselbe auch für perennierende Futterkräuter zu empfehlen ist."

„Das Sommergetreide und die Hülsenfrüchte sollen den Chili-Salpeter bei der Bestellung erhalten, unter keiner Bedingung aber als späte Kopfdüngung. Wenn jedoch das Feld beim Bestellen noch nicht gehörig abgetrocknet war, so unterlasse man lieber zunächst die Chili-Salpetergabe. Die uns schon bekannte wasseranhaltende Kraft des Chili-Salpeters äußert sich nämlich alsdann ungünstig, indem sie den Boden vor dem ihm notwendigen Abtrocknen schützt und durch das Festhalten der Feuchtigkeit den Zutritt der Luft absperrt — die Folge davon ist ein ungleichmäßiger, schwacher Aufgang des Getreides und, da jeder Landwirt den Wert des gleichmäßigen kräftigen Aufganges kennt, so wird er bestrebt sein, eine solche durch die Verwendung des Chili-Salpeters in nassem Lande drohende Gefahr zu vermeiden."

„Man warte daher in solchem Falle, und streue den für das Sommergetreide bestimmten Chili-Salpeter aus, sobald es die Feuchtigkeitsverhältnisse gestatten, zögere aber nicht zu lange damit, da sonst die Gefahren der zu späten Düngung eintreten. Für Sommergetreide wählt man meistens 1—1½ Ctr. Chili-Salpeter pro Morgen, entsprechend 15—22 Pfd. Stickstoff; ratsam und vorsichtig ist es, gerade beim Getreide wenigstens ebensoviel Phosphorsäure zu geben, obgleich nicht immer dadurch greifbare Erfolge erzielt werden. In den Wirtschaften der Magdeburger Börde giebt man z. B. — geleitet durch den ausbleibenden Erfolg — dem Sommergetreide entweder gar keine oder nur 10 Pfd. lösliche Phosphorsäure pro Morgen — der Verfasser möchte jedoch dieses Verfahren nicht billigen, es ist dort für die speziellen Verhältnisse vielleicht zeitweilig zulässig, weil das Sommergetreide (Gerste) regelmäßig als Nachfrucht der mit Phosphaten gedüngten Zuckerrüben angebaut wird, für andere Verhältnisse aber gewiß nicht anzuraten."

„Überhaupt will der Verfasser zum Schluß seiner Besprechungen über die Verwendung des Chili-Salpeter immer zu einer gewissen Vorsicht geraten haben, denn so segensreich dieses Düngemittel ist, wenn es unter den richtigen Verhältnissen verwendet wird, so viel Schaden kann es andererseits auch durch eine unverständige Anwendung im Gefolge haben."

III. Abschnitt.

Die stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Dünger.

Konzentrierte Düngestoffe, welche Stickstoff und Phosphorsäure in gleich wesentlicher Menge enthalten, sind im Handel nur in wenigen Arten vertreten. Gerade diese aber sind in der Geschichte der Landwirtschaft epochemachend gewesen, denn sie waren es, durch welche man zuerst lernte, etwas anderes zur Beförderung des Wachstumes der Pflanzen zu benutzen als Stallmist, durch welche zuerst die Aufmerksamkeit des Landwirtes auf die große Reihe von Phosphaten, Kalisalzen und Stickstoffmaterialien geleitet wurde, welche demselben jetzt unbedingtes Bedürfnis geworden sind.

Diese Stoffe sind der Peru-Guano und die Knochen, zu denen bei der Weiterentwickelung der Dünger-Industrie noch verschiedene Mischdünger, aus den in den beiden vorhergehenden Abschnitten besprochenen Düngemitteln zusammengesetzt, hinzukamen.

1. Der Peru-Guano.

Wie die früher besprochenen Guano-Phosphate ist auch der Peru-Guano im wesentlichen ein Zersetzungsprodukt der Exkremente von Seevögeln und, was wir daher damals über die Entstehung der ersteren gesagt haben, gilt in der Hauptsache auch von diesem, nur ist die Zersetzung hier in anderer Weise verlaufen. Während nämlich der Baker-Guano kaum 1 Proz. Stickstoff, dafür aber 80 Proz. phosphorsauren

Kalk enthält, haben sich die stickstoffhaltigen organischen Stoffe des Peru-Guanos, trotz der Jahrtausende, die derselbe hinter sich hat, Dank den günstigen klimatischen Verhältnissen an den Lagerstätten zum größten Teile erhalten.

Vogelexkremente (Tauben- und Hühnermist) werden bekanntlich schon längst als höchst wertvolle Düngemittel betrachtet; sie sind, gegenüber den Exkrementen der Säugetiere durch ihren großen Reichtum an Stickstoff ausgezeichnet. Besonders reichhaltig sind aber die Exkremente von fleischfressenden Vögeln, zu denen ja auch die den Guano erzeugenden Seevögel gehören. Während z. B. das getrocknete Gemisch der festen und flüssigen Menschenexkremente im Durchschnitte 10,45 Proz. Stickstoff und 3,88 Proz. Phosphorsäure enthält, sind in trocknem Adlerkot 35,7—37,7 Proz. Stickstoff bei 0,32—2,39 Proz. Phosphorsäure enthalten.

Es ist daher sehr erklärlich, daß der Vogelguano von vornherein sehr stickstoffreich sein mußte, es kommt jedoch noch hinzu, daß der Harn der Vögel seinen Stickstoff wesentlich in Form von Harnsäure enthält, die wie ihre Verbindungen, in Wasser unlöslich ist, während der Harn der Säugetiere im wesentlichen nur Harnstoff enthält, der in Wasser leicht löslich ist. Der Vogelharn ist daher nicht wie der Säugetierharn flüssig, sondern breiig, er wird daher auch nicht, wie letzterer nach seiner Ausscheidung in den Erdboden versinken.

Die Ablagerungen von stickstoffreichem Guano verteilen sich über eine lange Strecke an der Westküste von Südamerika, doch ist die Qualität desselben an verschiedenen Fundorten eine sehr verschiedene. Die geschätzteste Sorte kam früher von den Chincha-Inseln, von denen schon die alten Peruaner den Dünger für ihre Weizen- und Kartoffelfelder bezogen. Da diese Insel jedoch, ebenso wie die Ballestas-, Guanapé- und Makabi-Inseln, die wir in der ersten Auflage dieser Schrift als im Abbau begriffen aufführten, jetzt vollständig erschöpft sind, können wir auf die Beschreibung derselben verzichten;*) wir wollen es uns jedoch nicht versagen hier die Analysen der Guanoproben, die Alexander von Humboldt im Jahre 1804 von dort nach Europa mitbrachte, und einige neuere mitzuteilen, weil dieselben im großen ganzen auch die Zusammensetzung des jetzt nach Europa gelangenden Guanos einzelner Fundstätten repräsentieren.

---

*) Nach den neuesten Mitteilungen der Importeure haben sich auf den Chinchas bei genauer, in neuerer Zeit vorgenommener Untersuchung noch große Quantitäten besten Guanos vorgefunden, die jetzt zur Ablieferung kommen (Analysen s. später).

Es fanden in demselben	Vauquelin und Fourcroy	Klaproth
Harnsaures Ammoniak	9,0	16,00
Oxalsaures Ammoniak	10,6	—
Oxalsauren Kalk	7,0	12,75
Phosphorsaures Ammoniak	6,0	—
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	2,6	—
Schwefelsaures Kali	5,5	—
Schwefelsaures Natron	3,3	—
Chlornatrium (Kochsalz)	—	0,50
Chlorammonium	4,2	—
Phosphorsauren Kalk	14,3	10,00
Thon, Sand 2c.	4,7	32,00
Wasser und organische Substanz	32,8	28,75
	100,0	100,00

Neuere Analysen ergaben:*)

	Braungelber Guano nach Oellacher	Guano von Liverpool. Bartels	Guano von Lima. Völcker
Harnsaures Ammoniak	12,20	3,444	9,0
Oxalsaures Ammoniak	17,73	13,351	10,6
Oxalsauren Kalk	1,30	16,360	7,0
Phosphorsaures Ammoniak	6,90	6,250	6,0
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	11,63	4,196	2,6
Schwefelsaures Kali	4,00	4,227	5,5
Schwefelsaures Natron	4,92	1,119	3,8
Kochsalz	0,40	0,100	—
Chlorammonium	2,25	6,500	4,2
Phosphorsauren Kalk	20,16	9,940	14,3
Kohlensaures Ammoniak	0,80	—	—
Humussaures Ammoniak	1,06	—	—
Phosphorsaures Natron	—	5,291	—
Kohlensauren Kalk	1,65	—	—
Wachsartige Substanz	0,75	0,600	—
Sand und Thon	1,68	5,904	4,7
Wasser	4,31	22,718	32,3
Unbestimmte organische Substanz	8,26		
	100,00	100,000	100,0

*) Stohmann, Encyklopäd. Handbuch 2c.

Der später zur Ablieferung gelangende Guano enthielt wesentlich weniger Stickstoff und mehr Phosphorsäure, als die alten Analysen ergaben. Nach Mitteilung der Importeure enthielten vier Proben:

	I. %	II. %	III. %	IV. %
Stickstoff als Ammoniak . .	7,22	4,01	3,99	2,13
„ Salpetersäure	0,28	0,52	1,15	0,07
in organischen Stoffen	1,84	1,95	1,04	1,56
im ganzen	**9,34**	**6,48**	**6,18**	**3,76**
Phosphorsäure, wasserlöslich	6,54	5,90	8,12	2,97
citratlöslich nach P. Wagner	10,46	11,26	12,18	nicht best.
citratlöslich nach Fresenius	11,77	14,46	14,39	7,54
insgesamt	**14,46**	**16,38**	**15,36**	**22,86**
Kali (wasserlöslich)	**2,97**	**2,18**	**3,99**	**5,09**
Oxalsäure	18,51	?	8,89	0,67

Diese Analysen weichen, wie man sieht, sehr von einander ab, doch liegt das in der Natur der Sache, jede neue Probe würde wieder andere Resultate ergeben, denn einesteils ist bei Anhäufung des Vogelkotes ohne Zweifel nicht mit besonderer Sorgfalt verfahren worden, es haben sich mit dem Kote die Leiber der Vögel und Überreste der Nahrung vermischt, anderenteils ändert sich auch die Zusammensetzung der Ablagerung, da sie eine große Menge löslicher Verbindungen enthält, durch Einfluß der Feuchtigkeit fortwährend, so gering auch die wässerigen Niederschläge in jenen Zonen sind.

Diese chemischen Veränderungen des Guanos werden in den verschiedenen Teilen des Lagers nicht in gleicher Weise verlaufen, und so kann man, abgesehen von der eigentümlichen schieferartigen Schichtung des jüngsten, zu oberst liegenden Guanos, die am zutreffendsten mit den Jahresringen der Bäume zu vergleichen ist, die ganze Ablagerung in drei mächtige, übereinanderliegende Abteilungen unterscheiden, in den oberen (Surface-) Guano, der gelblichgrau von Farbe ist, den mittleren, gelben und den unteren, braunen Guano. Von diesen drei Schichten enthält die oberste und die unterste die geringste, die mittlere die beste Sorte Guano. Der Grund dafür wird uns klar werden, wenn wir uns die Vorgänge vergegenwärtigen, die in einer solchen Guanoablagerung noch jetzt fortwährend stattfinden.*)

Wenn auch Regen, wie gesagt, in jenen Gegenden zu den seltenen Erscheinungen gehört, so wird die Oberfläche des Lagers doch stets durch

*) Meyn, a. a. O.

die über dasselbe hinstäubende Brandung angefeuchtet. Abgesehen nun davon, daß Feuchtigkeit durch ihre bloße Gegenwart den Wert des Surface-Guanos herabdrückt, so löst sie auch die in demselben enthaltenen Kali-, Ammoniak-, Kalk- und Magnesiasalze, soweit dieselben eben löslich sind, auf und führt sie nach unten.

Diesem sich abwärts bewegenden Strome kommt eine aufwärts gehende Bewegung aus den untersten und ältesten Schichten entgegen. Der zu unterst liegende, durch sich bildende Humusstoffe braungefärbte Guano zersetzt sich fortwährend unter Entwickelung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, welche vermöge ihrer großen Flüchtigkeit nach oben steigen. Im mittleren Teile werden sich beide Ströme treffen, die gelösten Erdsalze werden das Ammoniak festlegen, indem sich nichtflüchtige Salze desselben bilden, und so wird gerade dieser Teil am reichsten an Stickstoff, besonders an Ammoniaksalzen sein.

Müssen schon diese Vorgänge eine bedeutende Differenz in den Analysen verschiedener Proben bedingen, so wird diese Ungleichheit noch erhöht dadurch, daß der Peru-Guano zum Teil gar kein Vogel-Guano ist. In den untersten Teilen des Lagers findet man nämlich größere Mengen von Überresten von Robben und anderen Seetieren, die zuweilen noch ziemlich gut erhalten sind. Es ist daher anzunehmen, daß die Inseln früher, als sie flacher waren, von einer großen Zahl dieser Tiere bewohnt wurden, erst als denselben durch vulkanische Hebung der Zugang unmöglich wurde, siedelten sich die Vögel an. Der geringere Gehalt des braunen Guanos erklärt sich daher schon aus diesem Grunde, da zersetztes Fleisch und zersetzte Knochen, aus denen er zum Teil besteht, wesentlich weniger Stickstoff enthalten als Vogelexkremente.

Der Guano, wie er in den Handel kommt, bildet, je nach seinem Feuchtigkeitsgehalte, ein heller oder dunkler braungefärbtes Pulver, untermischt mit harten Klumpen oder weißlichen kristallinischen Knollen. Sein Geruch ist deutlich ammoniakalisch, doch mit einem eigentümlichen, kräftigen Nebengeruche.

Die Guanoklumpen und Knollen sind verschieden zusammengesetzt, je nach ihrer Herstammung aus den oberen, mittleren oder unteren Teilen des Lagers.

Die festen Stücke aus der oberen Schicht sind chemisch identisch mit dem sie umgebenden Mehle, schon aus der Farbe und der ganzen Struktur derselben erkennt man, daß sie nur unzerkleinerter Surface-Guano sind.

Die Knollen des mittleren, gelben Guanos unterscheiden sich schon in der Farbe von der sie umgebenden Masse. Sie sind heller gefärbt, oft fast weiß und enthalten jedenfalls einen kristallinischen Kern, wenn sie nicht durchweg strahlig kristallinisch sind. Sie bestehen wesentlich aus Ammoniaksalzen (oxalsaurem und kohlensaurem Ammoniak)

und enthalten infolgedessen mehr Stickstoff, als der sie umgebende Guano. Der Unterschied beträgt etwa $1^1/_2$ Proz., bei ausgesucht reinen Stücken bedeutend mehr.

Die Knollen, deren Analyse (nach Karmrodt und Phipson) ich hier anfüge, stammen jedenfalls aus den mittleren Teilen des Guanolagers; dieselben enthielten:

	nach Karmrodt	nach Phipson (umgerechnet:)
Oxalsaures Ammoniak . .	41,28 Proz.	— Proz.
Kohlensaures Ammoniak*)	— „	76,93 „
Harnsaures Ammoniak	4 09 „	— „
Harnsaure Alkalien	— „	1,09 „
Stickstoffhaltige organ. Substanz .	10,17 „	— „
Phosphorsaures Kali	9,52 „	— „
Phosphorsaures Natron	9,08 „	— „
Phosphorsaures Ammoniak . . .	7,57 „	— „
Phosphorsauren Kalk (halbs) . .	— „	1,14 „
Kohlensauren Kalk	— „	9,91 „
Schwefelsaures Kali	7,49 „	Spuren
Schwefelsauren Kalk	3,40 „	
Magnesia und Chlor	— „	Spuren
Feuchtigkeit	7,40 „	10,93 „
	100,00 Proz.	100,00 Proz.

In den untersten Schichten des Lagers sammeln sich vorzugsweise die Erd- und Alkalisalze an, und so bestehen auch hier die Konkretionen aus diesen. Es ist besonders das schwefelsaure Kali, welches in den Knollenbildungen dieser Schichten in vorherrschender Menge auftritt. Die Zusammensetzung eines solchen Knollens war nach Kraut:

Schwefelsaures Kali	45,64	Proz.
Schwefelsaures Natron . . .	13,22	„
Schwefelsaures Ammoniak . .	10,23	„
Oxalsaures Ammoniak . . .	9,14	„
Basisches Ammoniumphosphat .	12,09	„
Halbsaures Ammoniumphosphat	4,78	„
Organisches	0,94	„
Unlösliches	1,90	„
Wasser	2,06	„
	100,00	Proz.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Peru-Guano unter Hinterlassung einer rein weißen Asche. Die Aschenmenge beträgt

*) Saures mit anderthalbsaurem Ammoniumcarbonat gemischt.

ungefähr ein Drittel vom Gewichte des Guanos. Ist die Asche gefärbt oder beträgt sie wesentlich mehr, so ist der betreffende Guano mit fremden Zusätzen verfälscht.*)

Wie wir oben sahen, schwankte der Stickstoffgehalt des Peru-Guanos in den letzten Jahren zwischen 3,76 und 9,34 Prozent und war jedenfalls niedriger, als vor und in den sechziger Jahren. Der jetzt auf den Chinchas neu aufgefundene Guano hat aber, wie nachstehende Analysen der agrikultur-chemischen Versuchsstation Halle zeigen, wieder die Zusammensetzung des früheren, bei den älteren Landwirten so beliebten Düngers.

Die verschiedenen Ladungen enthielten:

	vom Schiff „Delscey" %		vom Schiff „Oread" %		vom Schiff „Polestar" %	
Gesamtphosphorsäure .	**8,70**		**11,40**		**9,00**	
Wasserlösl. Phosphorsäure .	2,65	7,25	4,25	7,95	2,15	6,75
Citratlösl. Phosphorsäure nach Petermann . . .	4,60		3,70		4,60	
Gesamtstickstoff . . .	**8,20**		**13,35**		**14,60**	
Ammoniakstickstoff . . .	1,95		3,05		1,85	
Salpeterstickstoff	0,00		0,05		0,00	
Organischer Stickstoff . .	6,25		10,25		12,75	
Kali	2,10		3,05		2,45	
Von 100 Teilen Gesamtphosphors. sind wasserlöslich und citratlöslich	**83,3**		**69,7**		**75,0**	

	vom Schiff „Pomona" %		vom Schiff „St. Cuthbert" %		vom Schiff „Fernbank" %	
Gesamtphosphorsäure .	**9,25**		**8,65**		**10,30**	
Wasserlösl. Phosphorsäure	2,40	7,30	2,55	7,25	5,25	7,05
Citratlösl. Phosphorsäure nach Petermann . . .	4,90		4,70		1,80	
Gesamtstickstoff . . .	**8,90**		**8,85**		**8,60**	
Ammoniakstickstoff . . .	2,40		2,65		7,20	
Salpeterstickstoff	0,10		0,10		0,05	
Organischer Stickstoff . .	6,40		6,10		1,35	
Kali	1,95		2,30		4,25	
Von 100 Teilen Gesamtphosphors. sind wasserlöslich und citratlöslich	**79,0**		**83,9**		**68,4**	

*) Verfälschungen des Guanos waren früher sehr häufig, dieselben haben aber besonders infolge der Einführung des aufgeschlossenen Peru-Guanos fast ganz aufgehört.

Da der Guano, abgesehen von seinem Stickstoffgehalte, als wirksamen Bestandteil wesentlich nur Phosphorsäure in Form von phosphorsaurem Kalke enthält, so ist er durchaus nicht als Universaldünger hinzustellen; er ist ein Spezialdünger, wie die Superphosphate, die Stickstoffdünger und die Kalisalze auch. Zu einem Universaldünger fehlt ihm besonders das Kali, von welchem er nur 2—3 Prozent besitzt; er wird daher auch nur in kalireichen Bodenarten oder unter Beigabe starker Kalimengen seine volle Wirksamkeit zeigen können.

Doch auch bei reichlichem Vorhandensein dieses letztgenannten Stoffes versagt der Peru-Guano, in rohem Zustande angewandt, häufig genug, weil seine Phosphorsäure im Ackerboden nicht zur Lösung kommen kann. Unter günstigen Verhältnissen ist nämlich, wie Liebigs Untersuchungen klar dargelegt haben, der an sich unlösliche phosphorsaure Kalk des rohen Peru-Guanos, vermöge der ihm beigemischten stickstoffhaltigen Bestandteile, vollständig löslich, unter weniger günstigen Verhältnissen jedoch nicht besser, wie z. B. der im Baker-Guano vorhandene, also unwirksam.

Übergießt man, nach Liebig, denselben mit einer größeren Menge Wasser, so bildet sich eine Lösung verschiedener Kali- und Ammoniaksalze, besonders von oxalsauren und schwefelsauren Salzen, in der aber Phosphorsäure nur in höchst geringer Menge gefunden wird. Anders ist es, wenn man den Guano nur schwach anfeuchtet und ihn so einige Zeit sich selbst überläßt. In der auf diese Weise aus ihm bereiteten Lösung findet man gar keine Oxalsäure, dagegen bedeutende Mengen von Phosporsäure an Ammoniak gebunden. Es bildet sich nämlich in diesem Falle, durch Wechselzersetzung aus oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Kalke, unlöslicher oxalsaurer Kalk und phosphorsaures Ammoniak. Diese Zersetzung tritt nur durch Vermittelung der Alkalisalze des Guanos ein. Reines Kalkphosphat und oxalsaures Ammoniak zeigen dieselbe nicht, weil ersteres in Wasser eben so unlöslich ist, wie der oxalsaure Kalk. Kalkphosphat aber ist, wie wir S. 38 gesehen haben, in Lösungen verschiedener Alkalisalze löslich und aus solcher Lösung schlägt dann oxalsaures Ammoniak den Kalk unter Bildung von Ammoniumphosphat nieder. Dieser Vorgang des Auflösens von Kalkphosphat in Alkalisalzlösungen und der Bildung von phosphorsaurem Ammoniak findet im Guano so lange statt, als noch Oxalsäure in löslicher Form vorhanden ist.

Welche Bedeutung dieses Verhalten des Guanos für die Landwirtschaft hat, ist einleuchtend. Die günstigste Wirkung wird mit demselben erzielt werden, wenn er bald nach dem Ausstreuen durch einen gelinden Regen angefeuchtet wird, und wenn sich eine solche Anfeuchtung von Zeit zu Zeit wiederholt. Es wird dann der größtmögliche Teil der Phosphorsäure den Pflanzen zu Gute kommen.

Bei anhaltenden Regengüssen dagegen wird der Vorgang statt-

finden, den wir zuerst erwähnten, die löslichen Bestandtheile des Guanos werden ausgewaschen werden, der phosphorsaure Kalk aber wird zurückbleiben und zwar in einer Form, die wir bei Besprechung der Phosphorsäuredünger als fast wirkungslos kennen lernten. Daher ist auch das Verfahren, welches öfter vorgeschlagen ist, den Guano in vielem Wasser zu verteilen und so zur Düngung zu verwenden, ein durchaus verfehltes zu nennen.

Trocknis ist für die Wirksamkeit des Guanos eben so schlimm, als zu große Nässe. Ohne Feuchtigkeit kann ja überhaupt kein Dünger wirken, da das Wasser das einzige Vehikel ist, durch welches seine Bestandteile den Pflanzen zugeführt werden. In sehr trockenen Jahren würden daher höchstens Superphosphate ihre Wirkung äußern können, deren saurer phosphorsaurer Kalk sich leicht auch in den geringen Feuchtigkeitsmengen des Bodens auflöst. Für den Guano aber hat die Trocknis noch ein größeres Übel im Gefolge, besonders wenn sie mit Hitze verbunden ist Derselbe riecht, wie wir wissen, nach Ammoniak, weil sich durch Zersetzung seiner stickstoffhaltigen Bestandteile fortwährend kohlensaures Ammoniak bildet. In heißer und trockener Jahreszeit und bei der großen Ausbreitung des Düngers über den Acker geht diese Zersetzung sehr rasch vor sich, der Stickstoff verflüchtigt sich daher und wird, abgesehen davon, daß mit jedem Pfunde desselben nach dem jetzigen Stande des Marktes dem Landwirte etwa 60 Pfennig verloren gehen, den Pflanzen schädlich sein, da er in dieser Form und Konzentration ein Gift für dieselben ist.

Wie der Landwirt diese Unsicherheit der Wirkung des Peru-Guanos vermeidet, werden wir später zu sehen Gelegenheit haben.

Der im Guano enthaltene Stickstoff nimmt, im Hinblick auf seine Wirksamkeit, eine Mittelstellung ein; die in demselben enthaltenen Ammoniaksalze wirken ihrer Löslichkeit wegen genau so rasch und energisch, wie das im vorigen Abschnitte besprochene Ammoniaksalz, während die unlöslichen Stickstoffverbindungen (harnsaure Salze) desselben sich den Tierstoffen entsprechend verhalten, da sie sich erst durch Zersetzung in die löslichen Salze verwandeln müssen, um aufnahmefähig zu werden; die unlöslichen Stickstoffverbindungen des Guanos bleiben daher längere Zeit im Ackerboden und wirken also auch nachhaltiger.

Man kann infolgedessen den rohen Guano ebenso gut als Herbstdüngung (bei Winterfrucht), wie als Frühjahrsdüngung verwenden. Kopfdüngung ist unter allen Umständen verwerflich des kohlensauren Ammoniaks wegen; je tiefer der Guano untergepflügt wird, desto bessere Wirkungen zeigt derselbe, wie Stöckhardt durch Versuche gezeigt hat.

Von sonstigen stickstoffhaltigen Guanos sind zu erwähnen:
1) Der Ichaboë-Guano*): Derselbe ist schon lange bekannt, konnte aber niemals zur rechten Bedeutung gelangen, weil die ersten Ladungen nur etwa 8 % Stickstoff und 20 % Phosphorsäure enthielten und die späteren immer stickstoffärmer ausfielen. Der Ichaboë-Guano näherte sich in seinen Eigenschaften immer mehr den Phosphat-Guanos. Neuerdings sind aber auf der Ichaboë-Insel Lager von fast unausgelangtem Vogel-Guano aufgefunden worden, die jetzt abgebaut werden.**) Der Stickstoffgehalt dieses neuen Guanos, der nach Barth noch unzersetzte Federn und Cadaverteilchen von Vögeln enthält, wurde in der Versuchsstation Rufach auf 14,4 %, der Gehalt an phosphorsaurem Kalke auf 17,6 % festgestellt.

Auch an verschiedenen anderen Punkten der afrikanischen Küste sind schon vor längerer Zeit Guanofunde gemacht worden, so an der Algoa-, der Saldanha-Bai und an der Küste des Kaplandes. Dieselben haben sich bisher aber meistens als ausgelaugt erwiesen, und daher wenig Bedeutung gewonnen.

2) Robbenguano: Man hat denselben bis jetzt an verschiedenen Punkten der südamerikanischen Küste gefunden, so an der Bai von Ferrol, auf den Lobos-Inseln und der Isla de Tortuga. Diese Lager werden noch heute von den Robben bewohnt, so daß sie in fortwährender Zunahme begriffen sind. Auf den Lobos-Inseln erreicht der Guano an manchen Stellen eine Mächtigkeit von 70 m; er besteht vorzugsweise aus den Leibern der Tiere, und man findet daher vielfach die schwer zersetzbaren Teile derselben, Knochen, Haare und Felle, darin. Wie die unterste, zum Teile aus Robbenguano bestehende Schicht des Lagers auf den Chinchas, enthält auch dieser reine Robbenguano bedeutend weniger Stickstoff, als der echte Peru-Guano.

3) Der Fledermausguano. Eine Sorte dieses Guanos kam früher unter dem Namen sardinischer Guano in den Handel, und wurde von Stöckhardt untersucht. Derselbe fand darin:

Stickstoff	2,25 Proz.
Phosphorsauren Kalk	35,30 „
Alkalisalze	3,60 „

Er besteht vorzugsweise aus dem Kote der Fledermäuse untermischt mit den Leibern der Tiere.

Man fand bis jetzt Fledermausguano in Spalten und Höhlen an den Küsten des Mittelmeeres, in Brasilien, in Ungarn, im südlichen Frankreich (bei Vesoul), bei Krakau und anderen Orten. Das größte

*) Von der Ichaboë-Insel an der Westküste Afrikas unter etwa $26^1/_4{}^0$ südlicher Breite.

**) Barth, die künstlichen Düngemittel. 1893.

bis jetzt entdeckte Lager befindet sich wohl in den Kalksteinhöhlen von Kolumbacz an der unteren Donau; dasselbe soll 40 000 Ctr. enthalten, allerdings eine verschwindende Menge gegenüber dem Bedarfe der Landwirtschaft.

Der ungarische Fledermausguano enthält nach Scheibler 1,88 Proz. Stickstoff und 11,64 Proz. unlösliche Phosphorsäure, ist also nur sehr geringwertig.

Besser ist der aus der Nähe von Krakau, den Krocker als ein lockeres, dunkelbraunes Gemenge von Exkrementen, Insekten- und Knochenresten beschreibt; derselbe enthält nach der Analyse desselben:

Feuchtigkeit	7,50	Proz.
Verbrennliche Substanz	75,20	„
Asche	17,30	„
	100,00	Proz.

Der Stickstoffgehalt betrug im ganzen 9,170 Proz., davon in Form von Ammoniaksalzen 3,60 Proz., in Form von Salpetersäure 0,118 Proz., in Form von Harnstoff und sonstigen organischen Stoffen 5,452 Prozent. Harnsäure, die im Peru-Guano vorwiegt, fand er gar nicht in demselben.

Die Asche bestand etwa zur Hälfte aus phosphorsaurem Kalke, sodaß der Phosphorsäuregehalt des Guanos 3,825 Proz. betrug.

Der egyptische Fledermausguano enthält nach Popp:

Harnstoff	77,800	Proz.	Im Mittel verschiedener Analysen 37 Proz. Stickstoff. (lösl. Phosphorsäure 7,18 Proz.)
Harnsäure	1,250	„	
Kreatin	2,550	„	
halbsaures phosphors. Natron	13,450	„	
unlösliches	0,575	„	
Feuchtigkeit	3,660	„	
	99,285	Proz.	

Derselbe ist nicht nur der stickstoffreichste aller bisher gefundenen Guano-Arten, sondern aller stickstoffhaltigen Düngemittel überhaupt.

Fledermausguano von Eboli in der italienischen Provinz Salerno enthielt nach Dr. G. Paris 2,996 Proz. Stickstoff meist in Form von Salpetersäure. Außerdem fand derselbe

Feuchtigkeit . . .	18,02	Proz.
organische Substanz	29,11	„
Asche	52,87	„
	100,00	Proz.

Die Asche enthielt 20,69 Proz. Phosphorsäure, von der 47,96 Proz. citratlöslich war.

Von anderen kleinen Funden von Fledermausguano finden sich Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure am Schlusse dieses Abschnittes.

Große Wichtigkeit haben alle diese kleinen Lager bisher nicht erlangt.

Geschichtliche Notizen über den Peru-Guano.

Schon den alten Peruanern war die düngende Kraft des Guanos wohl bekannt; sie schätzten denselben ungemein hoch und schützten durch strenge Gesetze die Lager der Chincha-Inseln vor unmäßiger Ausbeutung, sowie die dort nistenden Vögel vor unberufenen Eingriffen in ihre segensvolle Thätigkeit. In Europa wurde der Guano jedoch erst 1804 bekannt, als Humboldt Proben desselben von seinen Reisen mitbrachte. Die Analysen dieser Proben haben wir S. 135 mitgeteilt. Für unsere Landwirtschaft erhielt derselbe aber erst fast ein halbes Jahrhundert später Bedeutung, nämlich nachdem die Hamburger Firma J. D. Mutzenbecher im Jahre 1842 eine Schiffsladung desselben nach Deutschland gebracht hatte, um Versuche damit anstellen zu lassen. Diese Versuche ergaben derartig günstige Resultate, daß die Einfuhr nach Deutschland von Jahr zu Jahr größere Dimensionen annahm.

Ein volles Vierteljahrhundert lang waren die Chinchas, drei kleine Eilande im Meerbusen von Pisco, etwa 40 Meilen von der peruanischen Hauptstadt Lima entfernt, die einzigen Lieferanten des so geschätzten Düngemittels, doch schon 1867 wurden Stimmen laut, die die Erschöpfung dieser Lager in nicht allzuferne Aussicht stellten Im darauffolgenden Jahre versuchte zwar die peruanische Regierung die Gemüter zu beschwichtigen, indem sie veröffentlichte, daß der Guano der Chincha-Inseln allein noch für 14 Jahre ausreiche, ordnete aber trotzdem eine Erhöhung des Guanopreises für Deutschland an; auch entsandte sie mehrere Expeditionen zur Aufsuchung neuer Lager an der peruanischen Küste. Es wurden infolgedessen noch nördlich und südlich der Chinchas Lager von gutem stickstoffreichem Guano gefunden, von denen der peruanische Gesandte in London, P. Galvez, 1873 ein Verzeichnis veröffentlichte. Von den in diesem Verzeichnisse enthaltenen 45 Punkten sind als die wichtigsten aufzuführen die Ballestas-, Guanapé- und Macabi-Inseln (nördlich der Chinchas), außerdem Huanillos, Pabellon de Pica, Punta de Lobos, Lobos de tierra, Independencia-Bai, Punta de Patache und Chipana-Bai.

Die Vorräte auf diesen Plätzen allein wurden damals auf 150 Millionen Centner geschätzt, doch sind seitdem schon die Ballestas-, Guanapé- und Macabi-Inseln vollständig geräumt.

Mit dem Wechsel der Fundorte hat sich auch der Stickstoffgehalt des Guanos geändert und zwar ist derselbe nach und nach geringer geworden, weil man sich nach Erschöpfung der reicheren Lagerstätten bequemen mußte, auch die geringwertigen abzubauen. Nach Maercker's

Mitteilungen*) enthielten die an der Versuchs-Station Halle untersuchten Peru-Guano-Proben durchschnittlich

im Jahre 1861	. . 14,02	Proz.	Stickstoff	im Durchschnitte der 5 Jahre 14,73 Proz.
„ „ 1862	. . 14,85	„	„	
„ „ 1863	. . 15,27	„	„	
„ „ 1864	. . 14,94	„	„	
„ „ 1865	. . 14,59	„	„	
„ „ 1866	. . 12,72	„	„	im Durchschnitte der 5 Jahre 12,98 Proz.
„ „ 1867	. . 14,11	„	„	
„ „ 1868	. . 12,68	„	„	
„ „ 1869	. . 12,84	„	„	
„ „ 1870	. . 12,54	„	„	
„ „ 1871	. . 11,85	„	„	im Durchschnitte der beiden Jahre 11,49 %.
„ „ 1872	. . 11,13	„	„	

Der Stickstoffgehalt des Guanos ist also in den aufgeführten Jahren um $3^1/_4$ Proz. zurückgegangen. Vom Jahre 1873 an fällt derselbe noch rapider und zwar ist dabei deutlich zu merken, daß der Guano seitdem von den verschiedensten Lagerplätzen kommt, da er ganz außerordentlich verschieden ausfällt. In dem genannten Jahre fand Maercker in verschiedenen Proben:

15,18	Proz.	Stickstoff	8,18	Proz.	Stickstoff.
11,60	„	„	6,80	„	„
10,80	„	„	6,50	„	„
10,00	„	„	4,40	„	„
8,80	„	„			

Der Unterschied im Werte der beiden äußersten Sorten würde, nach dem damaligen Preisstande, etwa 9 Mark pro Ctr. betragen; da die Lieferanten jedoch in früheren Jahren beim rohen Guano noch keine Garantie für den Gehalt desselben, sondern nur für die Echtheit leisteten, und der Gehalt daher auch bei Normierung des Preises nicht in Frage kam, mußte der Käufer für die geringeren Sorten dasselbe wie für die reicheren bezahlen.

Während der Guano der Chinchainseln im Durchschnitte zu $^1/_3$ aus Aschenbestandteilen und zu $^2/_3$ aus flüchtigen Stoffen bestand, lassen sich über die Zusammensetzung des Guanos von anderen Lagerplätzen gar keine bestimmten Normen aufstellen, da kaum einmal zwei Schiffsladungen eintreffen, die in der Zusammensetzung übereinstimmen. Der Stickstoffgehalt schwankt jetzt zwischen 4 und 10%, der Phosphorsäuregehalt zwischen 12 und 23%. Die peruanische Regierung sowohl, als auch die jetzige Besitzerin der Guanolager, die chilenische Regierung, die die Lager bei dem letzten für Peru unglücklichen Kriege in Besitz nahm, haben daher längst von dem für sie so äußerst be-

*) Landw. Kal. 1879.

quemen Verfahren, den Guano ohne Rücksicht auf Gehalt nur unter Garantie der Echtheit zu verkaufen, abgehen müssen; der Guano wird jetzt, ebenso wie alle übrigen Kunstdünger, nur nach Gehalt bezahlt.

Der Import des Peru-Guanos war bis Ende August 1870 für Deutschland und den Norden in den Händen der Herren J. D. Mutzenbecher Söhne und Aug. Jos. Schoen & Co. in Hamburg, die mit der peruanischen Regierung in Lima Kontrakte über denselben abgeschlossen hatten. In dem genannten Jahre gingen die Kontrakte über die Versorgung ganz Europas mit Peru-Guano auf die Firma Dreyfuß Frères & Co. in Paris und Lima über, die wiederum ihre Vertretung für Deutschland, Holland und den Norden den Herren Ohlendorff & Co. in Hamburg übertrug (Anfang 1871). Am 1. Nov. 1876 liefen auch die Kontrakte dieser beiden Firmen ab, an deren Stelle die Peruvian Guano-Company, Limited, London, für Europa und die Herren Schröder, Michaelsen & Co. in Hamburg für Deutschland und den Norden traten. Da jedoch die Vorräte der früheren Kontrahenten noch sehr bedeutende waren, lieferten dieselben noch lange Jahre den echten importierten Guano, sowohl im Originalzustande, als auch gemahlen, bis schließlich das Monopol für Deutschland, Groß-Britanien, Irland, Belgien, Holland, Dänemark, Schweden und Norwegen, Rußland, Nord-Österreich, Ungarn und die Schweiz auf die Aktien-Gesellschaft Anglo-Continentale (vormals Ohlendorff'sche) Guano-Werke in Hamburg überging. Dieselbe übernahm zugleich, wie schon die Firma sagt, die bedeutenden Anlagen der Herren Ohlendorff & Co. und besitzt große Fabriken in Hamburg, Emmerich a. R., Antwerpen und London.

Wie wir schon erwähnten, sind neuerdings neue Lager besten Guanos auf den Chinchas aufgeschlossen, die von genannter Firma käuflich erworben worden sind.

Der Peru-Guano wird von den Anglo-Continentalen Guano-Werken nicht mehr, wie dies vor langen Jahren üblich war, in der Form, in welcher er ankommt, geliefert, wird vielmehr jetzt stets aufbereitet, d. h. nach dem Gehalte sortiert und gemahlen. Dieselben liefern zwei Sorten, nämlich

1) gemahlenen Peru-Guano I mit einem garantierten Gehalte von 7% Stickstoff und 14% Phosphorsäure nebst 1—2% leicht löslichem Kali (=2—3½% schwefelsaurem Kali) und
2) gemahlenen Peru-Guano II mit 4% Stickstoff, 20% Phosphorsäure und 2—3% Kali (=4—5½% schwefelsaurem Kali).

Zur Bindung des Ammoniaks und zur teilweisen Zersetzung des phosphorsauren Kalkes wird dieser rohe Peru-Guano mit etwas Schwefelsäure angesäuert und so ein großer Teil der Phosphorsäure, wenn auch nicht wasserlöslich, so doch bodenlöslich gemacht.

Als eine dritte Marke liefern genannte Werke außerdem noch den

Aufgeschlossenen Peru-Guano

mit einem garantierten Gehalte von 7% Stickstoff, $9^1/_2$% wasserlöslicher Phosphorsäure (10—11% Gesamtphosphorsäure) und 1—2% Kali (=2—$3^1/_2$ schwefelsaurem Kali).

Da der Guano stets als Ballast, also in den untersten Raum der Schiffe, verladen wird, so ist es nicht zu vermeiden, daß ein Teil desselben von Seewasser durchtränkt wird.

Diese feuchte Ware wurde anfangs von den Importeuren besonders aufgespeichert, bis sie schließlich den Wert von Millionen annahm und man daran denken mußte, dieselbe zu verwerten.

Es wurde daher mit den Herren Ohlendorff & Co. in Hamburg ein Vertrag abgeschlossen, nach welchem dieselben das Trocknen dieses sog. seebeschädigten Guanos übernahmen und die Ware dann, selbstverständlich unter Kontrolle, zu einem billigeren Preise an die Landwirte verkauften. Daß diese Art der Verwenduug des seebeschädigten Gnanos viele Übelstände im Gefolge hatte, ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß derselbe durch nichts, selbst nicht durch die Analyse, von dem unbeschädigten unterschieden werden konnte, er hatte dasselbe Aussehen, denselben Geruch und enthielt Stickstoff und Phosphorsäure in denselben Mengen, wie letzterer.

Es war daher ein glücklicher Griff der Herren Ohlendorff & Co., daß sie auf den Rat eines bewährten Fachmannes hin versuchten, ihn mit Schwefelsäure aufzuschließen. Da die erzeugte Ware Anklang fand, dehnte sich die Fabrikation bald so sehr aus, daß jetzt schon seit fast einem halben Jahrhundert 96—97 Proz. des zur Aufschließung gelangenden Guanos aus unbeschädigter Ware bestehen.*)

Das Verfahren, welches bei Bereitung des aufgeschlossenen Peru-Guanos angewandt wird, ist folgendes:

In der stückigen Form, in der der Rohguano in den Handel kommt, ist es unmöglich, ein gutes Superphosphat aus ihm zu bereiten, derselbe muß daher zuvörderst in ein möglichst feines Pulver verwandelt werden. Dies erreicht man in den Ohlendorff'schen Fabriken durch sogen. Desintegratoren, Apparaten, wie sie, besonders in englischen Fabriken, vielfach zur Zerkleinerung von Thon, trockenen Superphosphaten, Knochenkohle, Knochenasche, Koprolithen und anderen nicht allzu festen Materialien, in Hamburg auch zum Aufbereiten der phosphatischen Guanos zur Anwendung kommen.

*) Durch die späteren Kontrakte der peruanischen Regierung mit der Peruvian-Guano-Comp. hat sich in den Verhältnissen der Anglo-Continentalen Guano-Werke nichts geändert.

Der Desintegrator (Figur 8 und 9) wurde von Thomas Carr in Montpelier bei Bristol erfunden und für England patentiert. Er besteht im wesentlichen aus zwei, drei oder vier Siebcylindern, sog. Käfigen, welche konzentrisch auf einer Achse angebracht sind, sodaß zwischen je zweien sich hinreichender Zwischenraum für das Mahlgut

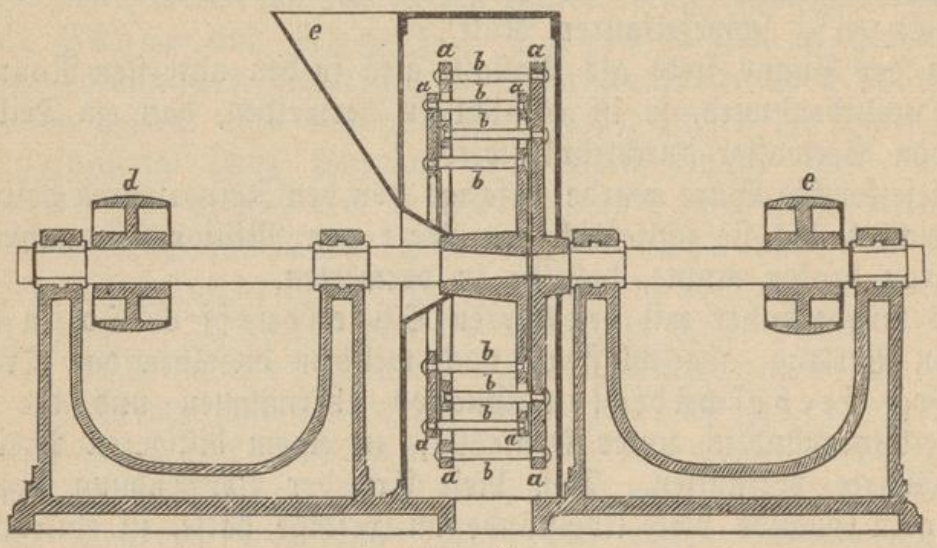


Fig. 8.

befindet. Die Käfige bestehen aus zwei Stirnscheiben oder Kränzen (a) zwischen denen starke Eisenstäbe (b) parallel mit einander befestigt sind. Die ganze Maschine wird durch zwei Riemen (Scheibe c und Scheibe d) einen geraden und einen gekreuzten, von derselben Transmission aus getrieben und zwar so, daß, beispielsweise von den vier Käfigen, der erste und dritte sich nach rechts, der zweite und vierte

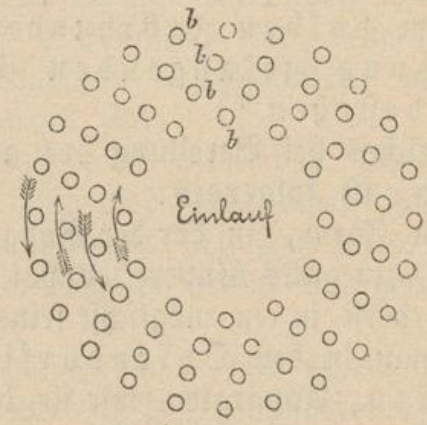


Fig. 9.

nach links drehen. Das zu zerkleinernde Material wird durch einen Rumpf (e) in den innersten Käfig eingeschüttet, erhält durch denselben eine rotierende Bewegung und wird schließlich, durch die Zentrifugalkraft, zwischen den Stäben desselben hindurch geschleudert. Dabei behält es, vermöge seiner Trägheit, die Rechtsbewegung bei. Da nun

die Stäbe des zweiten Cylinders sich nach links bewegen, so bekommen die verschiedenen Teile des Materials Schläge, deren Kraft sich aus der Summe der Geschwindigkeiten des Materials nach rechts und der Stäbe des zweiten Cylinders nach links berechnet.

Durch die Zentrifugalkraft wird das Material auch hier zwischen den Stäben hindurchgeschleudert werden, und so wiederholt sich der ganze Vorgang, bis schließlich zwischen den Stäben des letzten Käfigs das Pulver aus der Maschine hinausgeschleudert wird.

Die Maschine wird in zwei Größen geliefert, von denen die eine ca. 2 m, die andere 1,30 m Durchmesser hat. Über die Konstruktion der einzelnen Teile derselben findet man Details und Berechnungen in Dinglers Journal, Bd. 185, S. 137.

Da es unnötige Arbeit verursachen würde, die ganze Masse des Guanos, Feines und Grobes zusammen, durch den Desintegrator gehen zu lassen, so ist der letztere mit einem Schüttelsiebe verbunden, durch welches das von vornherein schon Pulverförmige von den Klumpen getrennt wird.

Der Desintegrator dient gleichzeitig zur Ausscheidung der im Rohguano befindlichen, und von dem Grundgestein (Granit) der Guanoinseln herrührenden Steine, die sich, wenn sie nicht zu groß sind, zwischen die Stäbe der Maschine einklemmen und dann leicht herausgeholt werden können. In der betreffenden Fabrik erhält man auf diese Art ca. 1 Proz. des Guanogewichtes*) an Steinen, also bei einem Konsum von 2000 Ctr. (im Jahre 1867 in der Hamburger Fabrik) täglich 20 Ctr., die die Lieferanten zum Guanopreise zurücknehmen.

Das auf diese Weise erhaltene feine und innig gemengte Guanopulver wird nun mit 22 Proz. seines Gewichts konzentrierter (66 grädiger) Schwefelsäure, oder der entsprechenden Menge 60er Säure, in mit Blei ausgeschlagenen Gruben durch mechanische Rührwerke gemischt und auf Haufen gefahren, wo es nach längerem Liegen zu einer festen Masse erhärtet (s. Superphosphat). Nachdem das Fabrikat schließlich nochmals durch den Desintegrator gegangen ist, hat es die Form, in der es an den Markt gebracht werden kann. Dasselbe enthält 5—7 Proz. Stickstoff und ca. 10 Proz. lösliche Phosphorsäure, für welchen Gehalt die Verkäufer Garantie leisten.

Da die Herren Ohlendorff & Co., jetzt also die Anglo-Continentalen Guanowerke, die Gleichmäßigkeit ihres Fabrikates in Bezug auf seinen Gehalt nur durch ein sehr sorgfältiges Mischen der Rohguanos, nicht aber durch Zusatz fremder Stoffe (Ammoniaksalz 2c.) erzielen, so mußte mit dem Sinken des Stickstoffs in der Rohware auch der des aufgeschlossenen Guanos sich verringern. In

*) Seit der Guano schlechter geworden ist, ist auch das Gewicht der Steine ein sehr wechselndes geworden.

welchem Maße dies geschehen ist, ersieht man aus folgenden Zahlen, die von Maercker mitgeteilt sind:

Der aufgeschlossene Peru-Guano enthielt im Durchschnitte der an der Versuchs-Station Halle untersuchten Proben:

1870	9,58	Proz.	lösliche	Phosphorsäure,	9,56	Proz.	Stickstoff.
1871	9,44	"	"	"	9,67	"	"
1872	9,35	"	"	"	9,67	"	"
1873	9,40	"	"	"	9,10	"	"
1874	9,16	"	"	"	8,82	"	"
1875	8,64	"	"	"	9,05	"	"
1876	9,94	"	"	"	8,52	"	"
1877	9,52	"	"	"	7,36	"	"
1878	10,52	"	"	"	6,85	"	"

Jetzt werden schon seit Jahren konstant 10 Proz. Phosphorsäure und je nach Wunsch 7 oder 5 Proz. Stickstoff geliefert.

Der Preis, den der Landwirt für den aufgeschlossenen Guano zu zahlen hat, ist nur wenig höher, wie der des rohen, da ersterer aber bei 7 Proz. Stickstoff nur 10 Proz. Phosphorsäure, letzterer aber 7 Proz. Stickstoff und 14 Proz. Phosphorsäure enthält, so ist die Differenz doch eine etwas größere. Es fragt sich nun, ob dieser höhere Preis den Vorteilen entspricht, die dem Landwirte durch das Aufschließen erwachsen.

Ein nicht hoch genug anzuschlagender Vorzug des aufgeschlossenen Guanos, gegenüber dem rohen, ist die Sicherheit seiner Wirkung. Wir wissen allerdings, daß die Phosphorsäure des Rohguanos im Ackerboden zur Lösung gelangt, sobald die Witterung hierfür günstig ist; doch gerade diese Abhängigkeit von der Witterung macht seinen Wert illusorisch. Da diese Löslichkeit der Phosphorsäure außerdem auch von dem Gehalte des Guanos an Salzen abhängig ist (s. S. 140), so kann sie bei der jetzt an den Markt kommenden Ware auch bei weitem nicht so groß sein, wie bei dem alten Chincha-Guano. Die Ansicht mancher Landwirte, die Maercker in seiner schon öfter erwähnten Abhandlung ausspricht, daß dem älteren, nun erschöpften Guano eine ganz spezifische Wirkung innegewohnt habe, hat daher in der That eine gewisse Berechtigung, nicht nur, wie Maercker meint, weil derselbe 12 gegen 7 Proz. Stickstoff enthielt, sondern auch, weil die jetzt in demselben enthaltenen Ammoniaksalze nicht mehr genügen, die Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Wenn der Landwirt jetzt mit 2 Ctr. eines rohen Guanos düngt, der 7% Stickstoff auf 14% Phosphorsäure enthält, so dürfte er vielleicht annähernd dieselbe Wirkung erzielen, wie wenn er 116 Pfd. des alten Guanos (mit 12% Stickstoff und 12% Phosphorsäure) mit 39 Pfd. Knochenasche (36% Phosphorsäure) gemischt auf den Acker streut; die 39 Pfd. Knochenasche sind vollständig wirkungslos.

War daher das Aufschließen des Chincha-Guanos schon von großem Werte für den Landwirt, so ist, wie die Sache jetzt liegt, die

Verwendung des rohen Guanos einfach Verschwendung von Phosphorsäure; wollen wir annehmen, daß im rohen Guano früher die gesamte Phosphorsäure löslich gewesen ist (was nur von einem Teile derselben sicher behauptet werden kann), so ist es jetzt nur noch die Hälfte; durch das Aufschließen aber gewinnt der Landwirt sämtliche im Guano enthaltene Phosphorsäure.

Ein weiterer Vorzug des aufgeschlossenen Guanns gegenüber dem rohen ist es, daß der Stickstoff desselben derartig gebunden ist, daß er sich nicht verflüchtigen, daß er also beim Lagern und auf dem Acker nicht verloren gehen kann. Alles kohlensaure Ammoniak ist in schwefelsaures verwandelt und neue Mengen desselben würden, wenn sie sich bilden könnten, durch die Säure gleich absorbiert werden. Ob sonst noch der Prozeß des Aufschließens vorteilhaft auf die Stickstoffverbindungen des Guanos einwirkt, darüber sind noch keine genügenden Erfahrungen vorhanden.

Auch die jedem Landwirte bekannten Übelstände des Rohguanos, seine Stückigkeit, die ein sehr unangenehmes Zerkleinern nötig macht, und seine staubige Beschaffenheit, infolge welcher der Landwirt bei windigem Wetter zuweilen des Nachbars Acker mehr düngt, als seinen eigenen, finden sich beim aufgeschlossenen nicht. Derselbe stellt ein feuchtes, aber nicht klebriges, feines Pulver vor.

Die landwirtschaftliche Praxis hat sich daher auch schon seit Jahren zu Gunsten des aufgeschlossenen Guanos ausgesprochen, der Verbrauch an unaufgeschlossenem Guano ist verschwindend gegen den von aufgeschlossenem.

Der Ersatz des Peru-Guanos.

Vor etwa 50 Jahren beherrschte der Peru-Guano den Düngermarkt vollständig; es gab keinen anderen Stoff, welcher dem damals schon starken Bedarfe der Landwirtschaft an künstlichen Düngemitteln hätte genügen können. Chilisalpeter war nur ausnahmsweise für einen Preis zu haben, der dem Landwirte noch eine Rente gelassen hätte, die Produktion von schwefelsaurem Ammoniak befand sich noch in den Kinderschuhen, die Superphosphatfabrikation war erst im Aufblühen begriffen und konnte sich nur mühsam gegen den Peru-Guano behaupten, die Fabrikation von Knochenpräparaten endlich war zwar damals schon weit vorgeschritten, kann jedoch niemals Anspruch auf Bedeutung auf dem Weltmarkte machen, da ihr durch die Menge des vorhandenen Rohmaterials bestimmte Grenzen gezogen sind. Der Peru-Guano war also für die Preise des Stickstoffs und der Phosphorsäure in den Düngemitteln allein maßgebend.

Heute sind die Verhältnisse vollständig andere: Durch verbesserte technische Einrichtungen in den Salpeter-Distrikten wird Chilisalpeter

massenhaft, manchmal zu wahren Schleuderpreisen, auf den europäischen Markt geworfen, Ammoniaksalz wird in Gasanstalten und Kokereien in immer wachsenden Mengen gewonnen, auf immer neuen Inseln des Stillen Ocean werden abbauwürdige Lager von Guano-Phosphaten gefunden, in Spanien, Nordamerika und Norwegen finden sich ganze Gebirge von Apatit, die energisch ausgebeutet werden, Phosphorite und Koprolithen finden sich in großen Mengen in fast allen europäischen Ländern und zum Überfluß fließt der Landwirtschaft von Jahr zu Jahr reichlicher eine billige Phosphorsäurequelle in der Thomasschlacke. Ja selbst die 3—4 Pfd. Kali, welche jeder Centner Peru-Guano der Landwirtschaft zuführte, sind durch die Aufschließung von unerschöpflichen Kalisalzlagern, nicht nur in Staßfurt, sondern auch in Aschersleben, bei Braunschweig, im Mecklenburgischen u. s. w., reichlich ersetzt.

Angesichts dieses Überflusses an käuflichen Düngestoffen ist die Frage nach einem Ersatze des Peru-Guanos, welche in früheren Jahren so manchem Freunde der Landwirtschaft den Blick in die Zukunft trübte, als gelöst zu betrachten.

Dabei ist noch gar nicht in Rechnung gezogen, daß noch immer ganz ungeheure Mengen von Pflanzennährstoffen der Landwirtschaft in Form von Latrine, von Küchenabfällen und dergl. fortwährend verloren gehen, so groß auch die Fortschritte in dieser Hinsicht sind, die während der letzten Jahrzehnte gemacht worden sind.

Trotzdem aber ist heute von neuem eine Frage aufgetaucht, aber nicht mehr über den Ersatz des Guanos, sondern nur des jetzt wesentlichsten Teiles desselben, des Stickstoffes. Wenn auch dem Landwirte große Lager von Stickstoffdüngern zur Verfügung stehen, und wenn auch noch lange nicht alle die stickstoffhaltigen Abfälle des täglichen Lebens in dem Maße zur Landwirtschaft zurückfließen, wie dies möglich wäre, so ist der Stickstoff doch immer der teuerste aller Düngestoffe. Die schon erwähnte Entdeckung von Hellriegel, daß es Pflanzen giebt, die durch Vermittelung von Bakterien den Stickstoff der Luft zu assimilieren vermögen, gewährt der Landwirtschaft die Möglichkeit, schon jetzt an der Zufuhr von Stickstoffdünger zu sparen. Ich kenne eine kleinere Landwirtschaft, in der Jahr für Jahr 200 Centner Rüben pro Morgen, und zwar nur Rüben von höchstem Zuckergehalte geerntet werden, unter minimalster Anwendung von Chilisalpeter, aber durch Gründüngung mit Wicken unter Beigabe einer kräftigen Düngung mit Superphosphat. Die Gründüngung auf Grund der Hellriegel'schen Entdeckung unter kräftiger Beigabe von Phosphorsäure, Kali und Kalk ist die Düngung der Zukunft, sie ist imstande, unser ganzes Bewirtschaftungssystem umzuändern, indem sie uns in der Stickstofffrage vom Auslande unabhängig macht, sie ist in Wahrheit die Lösung der Frage nach dem Ersatz des Guanos.

2. Die Knochen.

Die Knochen, das feste Gerüste der Wirbeltiere, bestehen, wie alle Tier- und Pflanzenteile, aus organischen und mineralischen Bestandteilen, aus verbrennlicher Substanz und Asche. Die verbrennliche Substanz besteht, abgesehen von der Feuchtigkeit, im wesentlichen aus leimgebendem Gewebe (Knochenknorpel oder Leimsubstanz) und Fett.

Die Knochenasche haben wir schon früher als besonderes Handelsprodukt kennen gelernt, sie besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalke (Knochenerde). Durch Digerieren der Knochen mit verdünnter Salzsäure, nach ihrer Entfettung, wird die Knochenerde aufgelöst, der Knorpel bleibt als weiße, elastische, durchscheinende Masse in der ursprünglichen Form des Knochens zurück In seiner Zusammensetzung ist er identisch mit Leim, wie dieser besteht er nach v. Bibra

aus	50,1	Proz.	Kohlenstoff,
„	7,1	„	Wasserstoff,
„	18,4	„	Stickstoff,
„	0,2	„	Schwefel,
„	24,2	„	Sauerstoff,
	100,0	Proz.	

In kochendem Wasser löst sich der Knochenknorpel langsam auf, die Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte, die nach ihrem Eintrocknen zu hornartigen Tafeln, als Knochenleim in den Handel kommt.

Leichter löst sich der Knorpel, wenn die Knochen im Papinianischen Topfe gekocht werden, dessen Einrichtung den meisten Lesern bekannt ist, da derselbe jetzt als Wirtschaftsgerät in jeder größeren Eisenhandlung billig zu haben ist; er ist nichts weiter als ein Digestor (s. S. 116) im kleinen. Bei genügend andauerndem Kochen kann man auf diese Weise die Knochen fast vollkommen von der Knochensubstanz befreien, so daß die Knochenerde fast rein in der ursprünglichen Form zurückbleibt.

Auch durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge wird das leimgebende Gewebe der Knochen ausgezogen.

Das Gewichtsverhältnis zwischen organischer und unorganischer Substanz in den Knochen ist sehr schwankend; nicht nur, daß dieselben nach ihrer Herstammung von verschiedenen Tiergattungen verschieden sind, sie sind auch bei demselben Individuum verschieden, je nachdem sie fester oder schwammiger sind.

So enthalten nach v. Bibra 100 Teile (abzüglich Wasser):

	feste Menschenknochen	schwammige Menschenknochen
Organische Substanz . . .	31,47	35,82
Unorganische Stoffe . . .	68,53	64,18
	100,00	100,00

Die unorganischen Stoffe bestehen aus:

bas. phosphors. Kalk . . .	58,23	42,82
kohlensaurem Kalk	8,35	19,37
bas. phosphors. Magnesia .	1,03	1,00
löslichen Salzen	0,92	0,99
	68,53	64,18

Die Phosphorsäure wird in allen Analysen als zu basischen Phosphaten verbunden aufgeführt; man hat jedoch sichere Gründe, einen Teil der Phosphate als halbsaure anzunehmen. Beim Verbrennen der Knochen bildet aber der halbsaure phosphorsaure Kalk mit kohlensaurem Kalke basisches Phosphat und die Analyse kann deshalb nur dieses finden.

In den schwammigen Knochen beträgt daher die organische Substanz fast $4^1/_2$ Prozent mehr als in den festen; der kohlensaure Kalk dagegen überwiegt um 11 Prozent, während der phosphorsaure Kalk um $15^1/_2$ Prozent zurücktritt.

Einen Vergleich zwischen den Knochen verschiedener Tiergattungen gestatten folgende Analysen von Heinz; derselbe fand in 100 Teilen der Schenkelknochen vom

	Menschen	Hammel	Ochsen
Organische Substanz . .	30,47	26,54	30,58
Asche	69,53	73,46	69,42
	100,00	100,00	100,00
Letztere enthielt:			
bas. phosphors. Kalk . .	60,13	62,70	58,30
kohlensauren Kalk . . .	6,36	7,00	7,07
bas. phosphors. Magnesia	1,23	1,59	2,09
Fluorcalcium	1,81	2,17	1,96
	69,53	73,46	69,42

Im allgemeinen kann man sagen, daß Vogelknochen am reichsten an Asche sind (75,8—84,5 Proz.), dann kommen die der Säugetiere (64—73 Proz.), dann die der Amphibien und schließlich die der Fische mit 21—57 Proz.

Dementsprechend ist natürlich auch der Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt der Knochen verschieden.

Der Fettgehalt beträgt 10—12 Proz. in der trockenen Substanz.

In seiner klassischen Arbeit über das Knochenmehl hat Holdefleiß Analysen der einzelnen Skelettteile des Pferdes und des Rindes veröffentlicht; die Knochen wurden sorgfältig rein präpariert, gewogen und untersucht. Die Analysen-Resultate sind in nachstehenden Tabellen auf Seite 155—157 und 159—161 abgedruckt:

Pferde-Skelett. Gewichte der einzelnen Skelettteile und Gehalt der frischen ganzen Knochen an Wasser, Fett u. fettfreier Trockensubstanz.*)

Bezeichnung der Knochen	Gewicht des untersuchten Knochens g	Gewicht der beiderseitigen Knochen g	Gehalt an Wasser Proz.	Gehalt an Fett Proz.	Gehalt an fettfreier Trockensubstanz Proz.
A. Medialliegende Skelettteile.					
1. Schädel mit Oberkiefer	1564	1564	20,19	12,29	67,52
2. Unterkiefer	1110	1110	15,82	14,06	70,12
3. Halswirbel	3540	3540	33,23	13,91	52,86
4. 18 Rückenwirbel. a) Wirbelkörper .	2074	2074	33,73	14,22	52,05
b) Dornfortsätze derselben	905	905	26,70	16,05	57,25
5. 5 Lendenwirbel. a) Wirbelkörper .	775	775	32,23	12,34	55,43
b) Dornfortsätze derselben	234	234	26,89	15,39	57,72
6. Kreuzbein	—	—	21,62	17,59	60,79
7. Schwanzwirbel	148	148	20,16	30,47	49,37
8. Brustbein	890	890	35,68	13,26	51,06
9. Becken	2584	2584	20,58	16,80	62,62
B. Gliedmaßen. a) Vorderbein.					
10. Schulterblatt (Scapula)	804	1608	19,60	10,98	69,42
11. Armbein (Humerus)	1283	2566	14,09	28,06	57,85
12. Vorarmbein (Radius) und Ellenbogenbein (Ulna)	1023	2046	11,79	28,97	59,24
13. Kniegelenksknochen oder Karpealknochen (Ossa carpi)	197	394	20,84	14,69	64,47
14. Mittelfußknochen oder Schienbein und Griffelbein (Ossa metacarpi) . . .	436	872	14,18	12,44	73,38
15. Fessel-, Kron-, Huf- und Sesambeine	368	736	21,45	17,93	60,62
b) Hinterbein.					
16. Oberschenkelbein od. Backbein (Femur)	1933	3866	17,88	31,57	50,55
17. Kniescheibe	139	278	18,21	32,26	49,53
18. Großes und kleines Unterschenkelbein oder Tibia und Fibula	1174	2348	13,00	19,05	67,95
19. 7 Sprunggelenksknochen (Ossa tarsi)	527	1054	16,47	20,78	62,75
20. Hintere Mittelfußknochen oder Schienbein u. Griffelbein (Ossa metatarsalia)	589	1178	13,12	15,76	71,12
21. Fessel-, Kron-, Huf- und Sesambeine	381	762	21,95	18,13	59,92
22. Rippen	2508	5016	26,59	13,65	59,76
23. Zähne	678	678	14,09	0,41	85,50

*) Ausgeführt von Dr. Barisch.

Pferde-Skelett.

Bezeichnung der Knochen.	Gehalt an Knochenerde und organischer Substanz			
	pro 100 Teile fettfreier Trockensubstanz		pro 100 Teile frischer Knochensubstanz	
	Knochen-erde	organische Substanz	Knochen-erde	organische Substanz
1. Schädel mit Oberkiefer	66,08	33,92	44,62	22,90
2. Unterkiefer	69,70	30,30	48,87	21,25
3. Halswirbel	59,28	40,72	31,34	21,52
4. Rückenwirbelkörper	55,52	44,48	28,90	23,15
5. Dornfortsätze derselben	59,63	40,37	34,14	23,11
6. Lendenwirbelkörper	58,47	41,53	32,41	23,02
7. Dornfortsätze derselben	57,82	42,18	33,38	24,34
8. Kreuzbein	59,53	40,47	36,19	24,60
9. Schwanzwirbel	59,43	40,57	29,34	20,03
10. Brustbein	48,32	51,68	24,67	26,39
11. Becken	66,66	33,34	41,74	20,88
12. Schulterblatt	64,91	35,09	45,06	24,36
Vorderbein:				
13. Armbein	67,77	32,23	39,20	18,65
14. Vorarm- und Ellenbogenbein	69,05	30,95	40,91	18,33
15. Karpealknochen	64,04	35,96	41,29	23,18
16. Schienbein und Griffelbein	70,76	29,24	51,92	21,46
17. Sehnen-, Fessel-, Kron- und Hufbein	64,76	35,24	39,26	21,36
Hinterbein:				
18. Backbein	64,83	35,17	32,77	17,78
19. Kniescheibe	61,43	38,57	30,43	19,10
20. Tibia und Fibula	69,90	30,10	47,50	20,45
21. Sprunggelenkknochen	66,14	33,86	41,50	21,25
22. Schienbein und Griffelbein	67,87	32,13	48,27	22,85
23. Sehnen-, Fessel-, Kron- und Hufbein	63,78	36,22	38,22	21,70
24. Rippen	58,30	41,70	34,84	24,92
25. Zähne	77,35	22,65	66,13	19,37

Pferde-Skelett.

Gehalt an Stickstoff			Gehalt an Mineralbestandteilen in 100 Teilen Knochenerde					
pro 100 Teile fettfreier Trockensubstanz	pro 100 Teile frischer Knochen	pro 100 Teile fettfreier organischer Substanz	Phosphorsäure P_2O_5	Kohlensäure CO_2	Schwefelsäure SO_3	Chlor. Cl.	Kalk CaO.	Magnesia MgO
5,11	3,45	15,07	37,38	6,61	0,18	0,24	54,68	0,40
4,60	3,23	15,20	38,64	5,95	0,10	0,16	54,26	0,61
6,36	3,36	15,62	38,25	6,52	1,10	0,30	53,00	0,19
6,69	3,48	15,04	38,46	7,00	0,22	0,23	53,40	0,48
6,11	3,50	15,14	37,32	6,90	0,58	0,12	54,00	0,79
6,30	3,49	15,16	38,37	6,68	0,37	0,22	53,18	0,45
6,39	3,69	15,16	38,04	6,50	0,15	0,12	54,00	0,80
6,09	3,70	15,05	38,00	6,00	0,25	0,21	54,30	0,84
6,30	3,11	15,53	38,14	6,45	0,40	0,22	53,74	0,62
7,60	3,88	14,70	38,56	6,32	1,15	0,40	52,30	0,68
5,22	3,27	15,66	38,07	6,13	0,25	0,18	54,40	0,67
5,27	3,66	15,02	39,20	6,57	0,18	0,12	53,00	0,52
4,96	2,87	15,36	39,00	6,20	0,20	0,12	53,38	0,52
4,79	2,84	15,50	39,00	6,14	0,15	0,04	53,70	0,52
5,58	3,60	15,52	38,40	6,50	0,27	0,27	53,44	0,50
4,73	3,47	16,18	39,00	6,26	0,14	0,15	53,42	0,45
5,34	3,24	15,15	38,38	6,76	0,36	0,21	53,47	0,22
5,28	2,67	15,02	39,01	5,84	0,16	0,21	54,06	0,40
6,03	2,99	15,63	38,28	6,91	0,45	0,13	53,52	0,53
4,68	3,18	15,55	39,30	6,39	0,17	0,14	53,44	0,26
5,59	3,51	16,51	38,75	6,46	0,26	0,12	53,50	0,52
5,03	3,58	15,66	39,13	6,52	0,09	0,10	53,16	0,53
5,79	3,47	16,00	38,80	6,80	0,20	0,10	53,40	0,49
6,39	3,82	15,33	38,44	6,86	0,40	0,23	53,30	0,24
3,16	2,70	14,00	40,82	4,60	0,10	0,14	52,15	1,57

Im Durchschnitte waren enthalten in 100 Teilen fett- und wasserfreier Knochensubstanz:

	beim Pferdeskelett Proz.	beim Rindsskelett Proz.
Stickstoffhaltige organ. Substanz	36,19	33,65
Stickstoff	5,56	5,22
Knochenerde	63,81	66,35
Phosphorsäure	24,56	26,18
Kohlensäure	4,14	4,03
Schwefelsäure	0,17	0,18
Kalk	34,20	34,69
Magnesia	0,34	0,66

Man sieht aus diesen Analysen, wie verschieden die Knochen zusammengesetzt sind, sowohl hinsichtlich ihrer Herstammung von verschiedenen Tierarten, als auch von verschiedenen Körperteilen desselben Tieres.

Die käuflichen Knochen schwanken natürlich noch viel mehr, da sie stets mehr oder weniger (Schlächterknochen oft über 30 Proz.) Wasser, oft auch andere tierische Abfälle, Haut, Gedärme und dergleichen, enthalten. Da eine Analyse derselben schlechterdings unmöglich ist, weil man nicht im stande ist, eine auch nur annähernd richtige Durchschnittsprobe zu nehmen, so gehört ein sicherer Blick und Erfahrung zum Einkaufe derselben.

Die Düngung mit Knochen ist schon lange bekannt. Sie wurde in England von Hunter, zuerst im Jahre 1774 empfohlen, doch wandte man sie schon jahrhundertelang vorher in den Weingärten des südlichen Frankreichs mit großem Erfolge an. In Deutschland dagegen war dies bis vor nicht allzulanger Zeit anders. Trotzdem man in England durch Anwendung der in den Knopf- und Messerfabriken abfallenden Knochendrehspäne (Sheffield allein liefert nach Meyn's Angaben 16000 Ctr. jährlich) enorme Erfolge erzielt, arme Ländereien in wenigen Jahren auf die doppelte und dreifache Produktion gebracht hatte, schrieben bei uns Landwirte und Lehrer der Landwirtschaft, ja selbst der auf anderen Gebieten des Ackerbaues bahnbrechende Albrecht Thaer, gegen die Kapitalverschwendung bei Knochendüngung und bereiteten so den Engländern einen ergiebigen Markt, der ihnen viele Tausende von Tonnen Knochen alljährlich zu geringen Preisen lieferte. Was der gesamte Kontinent an diesen wertvollen Stoffen produzierte, ging nach England, trotzdem dieses selbst große Quantitäten derselben besaß und trotzdem die Transportspesen für dieselben sehr bedeutend waren; so lieferten die Schlachtfelder der Freiheitskriege im Jahre 1822 allein 33000 Tons.

Rinds-Skelett. Gewichte der einzelnen Skelettteile und Gehalt der frischen ganzen Knochen an Wasser, Fett und fettfreier Trockensubstanz.*)

Bezeichnung der Knochen	Gewicht des untersuchten Knochens g	Gewicht der beiderseitigen Knochen g	Gehalt an Wasser Proz.	Gehalt an Fett Proz.	Gehalt an fettfreier Trockensubstanz Proz.
1. Schädel mit Oberkiefer . .	1017,05	2034,1	5,91	6,83	87,26
2. Unterkiefer	629,8	1259,6	11,21	5,98	82,81
3. Halswirbel: erster	295,4	295,4	17,80	5,75	76,45
" zweiter . . .	309,2	309,2	21,07	5,49	73,44
" dritter . . .	213,0	213,0	21,61	3,50	74,89
" vierter . . .	233,75	233,75	19,80	3,21	76,99
" fünfter . . .	233,75	233,75	18,55	2,72	78,73
" sechster . . .	267,75	267,75	21,94	3,92	74,14
" siebenter . . .	240,05	240,05	24,81	3,52	71,67
Sämtliche Halswirbel . . .		1792,9	20,73	4,14	75,13
4. Rückenwirbel: erster . . .	252,65	252,65	13,52	6,46	80,02
" dritter . . .	201,20	201,20	14,64	7,97	77,39
" sechster . . .	178,35	178,35	15,93	9,18	74,89
" achter . . .	145,65	145,65	16,01	7,05	76,94
" neunter . .	121,45	121,45	16,42	8,07	75,51
" elfter . . .	121,18	121,18	13,79	7,73	78,48
" dreizehnter .	129,30	129,30	13,71	6,39	79,90
Sämtliche Rückenwirbel . .		2165,15	14,55	7,42	78,03
5. Lendenwirbel: erster . . .	316,0	316,0	12,60	16,57	70,83
" vierter . . .	237,85	237,85	14,00	7,08	78,92
" sechster . . .	201,7	201,7	12,87	7,06	80,07
Sämtliche Lendenwirbel . .		1529,2	13,11	11,18	75,71
6. Kreuzbein	400,0	800,0	13,09	17,98	68,93
7. Schwanzwirbel	213,9	213,9	12,44	27,28	60,28
8. Brustbein	985,7	985,7	17,87	11,85	70,28
9. Becken	1414,7	2829,4	7,50	21,76	70,67
Vorderbein:					
10. Schulterblatt	747,35	1494,7	11,48	9,38	79,14
11. Armbein	1178,6	2357,2	8,17	33,64	58,19
12. Vorarm- und Ellenbogenbein	843,1	1686,2	7,71	24,06	68,23
13. Karpealknochen	105,6	301,2	13,31	17,76	68,93
14. Schienbein und Griffelbein .	360,35	720,7	13,33	17,91	68,76
15. Fessel-, Kron-, Huf-, Sehnenbein	297,65	595,3	14,51	21,07	64,42
Hinterbein:					
16. Backbein	1684,2	3368,4	8,51	28,82	62,67
17. Kniescheibe	95,95	191,9	9,11	23,54	67,35
18. Tibia und Fibula	1055	2110,0	9,06	27,67	63,27
19. Sprunggelenkknochen . . .	479,3	958,6	19,23	15,63	65,14
20. Schienbein- und Griffelbein .	414,25	828,5	8,85	13,44	77,71
21. Fessel-, Kron-, Huf-, Sehnenbein	282,15	564,3	12,36	16,37	71,27
22. Rippen: erste wahre Rippe	130,4	260,8	12,90	1,97	85,13
" dritte " "	105,55	211,1	13,12	1,97	84,19
" sechste " "	196,05	392,1	11,54	4,53	83,93
" achte " "	243,0	486,0	11,87	5,90	82,23
" erste falsche "	255,15	510,3	12,12	6,91	80,97
" dritte " "	255,80	451,6	11,90	10,03	78,07
" fünfte " "	143,0	286,0	15,14	6,32	78,54
Sämtliche Rippen		4731,9	12,44	5,94	81,62
23. Zähne	230,8	230,8	7,27	0,17	92,56

*) Ausgeführt von Dr. Storch.

Rinds-Skelett.

Bezeichnung der Knochen	Gehalt an Knochenerde und organischer Substanz pro 100 Teile fettfreier Trockensubstanz		pro 100 Teile frischer Knochensubstanz	
	Knochen-erde	organische Substanz	Knochen-erde	organische Substanz
1. Schädel mit Oberkiefer	68,13	31,87	59,45	27,81
2. Unterkiefer	70,66	29,34	58,51	24,30
3. Halswirbel, erster	64,72	35,28	49,48	26,97
„ zweiter	64,37	35,63	47,27	26,17
„ dritter	65,35	34,65	48,94	25,95
„ vierter	64,74	35,26	49,84	27,15
„ fünfter	65,76	34,24	51,77	26,96
„ sechster	64,51	35,49	47,83	26,31
„ siebenter	65,08	34,92	46,64	25,03
Sämtliche Halswirbel	64,93	35,07	48,82	26,35
4. Rückenwirbel, erster	63,76	36,24	51,02	29,01
„ dritter	63,56	36,44	49,19	28,20
„ sechster	63,55	36,45	47,59	27,30
„ achter	63,21	36,79	48,63	28,31
„ neunter	62,77	37,23	47,40	28,11
„ elfter	64,62	35,38	50,71	27,77
„ dreizehnter	64,67	35,33	51,67	28,23
Sämtliche Rückenwirbel	63,73	36,27	49,71	28,32
5. Lendenwirbel, erster	63,86	36,14	45,23	25,60
„ vierter	63,99	36,01	50,50	28,42
„ sechster	63,47	36,53	50,82	29,25
Sämtliche Lendenwirbel	63,77	36,23	48,28	27,43
6. Kreuzbein	63,38	36,62	43,69	25,24
7. Schwanzwirbel	60,47	39,53	36,45	23,83
8. Brustbein	52,68	47,32	37,02	33,26
9. Becken	66,11	33,89	46,72	23,95
Vorderbein:				
10. Schulterblatt	66,22	33,78	52,41	26,73
11. Armbein	65,11	34,89	37,89	20,30
12. Vorarm- und Ellenbogenbein	67,01	32,99	45,72	22,51
13. Karpealknochen	67,62	32,38	46,61	22,32
14. Schienbein und Griffelbein	69,53	30,47	47,81	20,95
15. Fessel-, Kron-, Huf- u. Sehnenbein	66,69	33,31	42,96	21,46
Hinterbein:				
16. Backbein	68,65	31,35	43,02	19,65
17. Kniescheibe	67,28	32,72	45,31	22,04
18. Tibia und Fibula	68,44	31,56	43,30	19,97
19. Sprunggelenkknochen	68,48	31,52	44,61	20,53
20. Schienbein und Griffelbein	70,90	29,10	55,10	22,61
21. Fessel-, Kron-, Huf- u. Sehnenbein	67,71	32,29	48,26	23,01
22. Rippen, erste wahre Rippe	64,85	35,15	55,21	29,92
„ dritte „ „	66,08	33,95	56,08	28,83
„ sechste „ „	64,53	35,47	54,16	29,77
„ achte „ „	65,90	34,10	54,19	28,04
„ erste falsche Rippe	65,00	35,00	52,63	28,34
„ dritte „ „	64,83	35,17	50,61	27,46
„ fünfte „ „	65,04	34,96	51,08	27,46
Sämtliche Rippen	64,84	35,16	53,12	28,50
23. Zähne	82,91	17,09	76,74	15,82

Rinds-Skelett.

	Gehalt an Stickstoff.			Gehalt an Mineralbestandteilen in 100 Teilen Knochenerde				
	pro 100 Teile fettfreier Trocken-Substanz	pro 100 Teile frischer Knochen	pro 100 Teile fettfreier organischer Substanz	Phosphorsäure P_2O_5	Kohlensäure CO_2	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO
1.	5,58	4,87	17,51	39,61	6,14	0,20	52,13	1,03
2.	4,75	3,93	16,17	40,06	6,14	0,10	52,30	0,89
3.	5,76	4,40	16,31	39,79	5,94	0,18	51,68	0,93
	5,81	4,27	16,32	40,11	6,33	0,36	51,22	1,10
	6,14	4,60	17,72	39,29	7,01	0,27	50,43	1,14
	5,55	4,27	15,73	39,00	6,06	0,20	52,83	1,06
	5,66	4,46	16,54	39,52	6,76	0,14	51,57	0,71
	5,71	4,23	16,08	42,13	5,96	0,25	50,80	0,98
	5,85	4,19	16,74	38,59	6,82	0,21	52,23	0,64
	5,79	4,35	16,51	39,78	6,41	0,23	51,54	0,94
4.	5,24	4,35	15,00	39,86	5,40	0,27	52,29	0,98
	5,07	3,92	13,90	39,72	5,88	0,24	52,47	1,00
	5,11	3,83	14,03	39,61	5,59	0,55	53,20	0,86
	5,42	4,17	14,73	39,36	6,77	0,35	51,61	1,01
	5,39	4,07	14,48	39,77	6,46	0,25	52,19	0,82
	5,59	4,39	15,81	39,38	5,84	0,34	52,97	1,18
	5,16	4,12	14,59	39,07	6,12	0,17	51,64	1,10
	5,26	4,12	14,55	39,54	6,01	0,31	52,34	1,00
5.	5,01	3,55	13,87	39,60	5,33	0,22	52,60	0,80
	5,20	4,10	14,43	39,60	5,94	0,28	52,69	0,71
	5,38	4,31	14,74	39,84	5,86	0,22	52,38	0,98
	5,19	3,93	14,33	39,68	5,71	0,24	52,56	0,83
6.	5,11	3,52	13,95	39,57	5,15	0,34	53,19	1,10
7.	5,52	3,33	13,97	39,78	5,24	0,44	52,48	1,32
8.	6,59	4,62	13,90	38,33	6,19	0,86	51,40	1,24
9.	4,95	3,50	14,61	39,53	6,46	0,17	52,03	1,31
10.	5,37	4,25	15,90	39,42	6,07	0,19	52,83	1,14
11.	4,85	2,82	13,90	40,83	5,38	0,16	52,60	1,08
12.	4,65	3,17	14,08	38,93	6,26	0,20	53,11	0,90
13.	5,50	3,79	16,98	38,92	6,97	0,32	51,32	0,69
14.	4,93	3,39	16,18	39,24	6,15	0,13	52,54	0,92
15.	5,06	3,26	15,19	38,64	6,03	0,16	53,40	1,12
16.	4,96	3,11	15,83	40,07	4,95	0,23	53,44	1,09
17.	5,98	4,03	18,28	38,56	7,88	0,20	51,31	1,04
18.	5,15	3,26	16,32	39,61	5,50	0,18	53,03	0,99
19.	5,45	3,55	17,29	39,23	6,39	0,13	53,04	0,78
20.	4,72	3,67	16,23	39,47	6,04	0,22	51,42	1,19
21.	5,60	3,99	17,34	38,69	5,41	0,31	53,28	1,18
22.	5,80	4,94	16,51	39,39	6,26	0,39	52,17	1,22
	5,82	4,90	17,00	39,19	5,65	0,25	52,39	0,91
	5,46	4,58	15,38	40,16	6,06	0,17	51,07	0,98
	5,38	4,42	15,76	38,92	6,48	0,22	52,59	0,61
	5,52	4,47	15,77	39,34	6,00	0,21	53,75	0,70
	5,57	4,35	15,84	39,16	5,87	0,43	51,93	1,40
	5,26	4,13	15,04	38,57	6,09	0,27	52,62	1,04
	5,51	4,50	15,79	39,25	6,06	0,28	52,36	0,98
23.	2,41	2,23	14,10	41,18	4,29	0,15	51,45	0,13

Jetzt allerdings hat sich das vollständig geändert und zwar infolge der Einführung des Peru-Guanos, der ja bei uns allen konzentrierten Düngern den Weg bahnen mußte.

Jetzt findet man wohl kaum einen Landwirt, der, selbst wenn er alle anderen künstlichen Düngemittel mit Geringschätzung betrachtet, den Knochendüngern die Achtung versagte, die ihnen gebührt.

Die rohen, unzerkleinerten Knochen jedoch sind als Dünger vollständig wertlos, da sie sich, worauf ja bei jeder Düngerwirkung alles ankommt, im Boden nicht auflösen.

Man kann auf Kirchhöfen täglich beobachten, daß selbst Knochen, die 15—20 Jahre in der Erde gelegen haben, in ihrer äußeren Beschaffenheit kaum etwas verändert sind, sie sind noch eben so fest und zähe, wie die frischen Knochen. Wenn auch ein Teil der Knorpelsubstanz sich zersetzt hat, so ist doch der phosphorsaure Kalk fast vollständig ungelöst geblieben.

Der Landwirt aber braucht eine rasche Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz und zugleich eine möglichst vollkommene Auflösung der Knochenerde, um genügende Erfolge zu erzielen.

Man ist daher genötigt, die Knochen auf irgend eine Weise zu präparieren, und das geschieht, indem man sie in den Düngerfabriken in ein möglichst feines Mehl oder auch in Knochensuperphosphat (aufgeschlossenes Knochenmehl) verwandelt. Jede Anwendung derselben in anderer Form ist unter allen Umständen Verschwendung. Selbst feine Knochensplitter, die dem Landwirte als Drehspähne oder dergl. oft billig zur Verfügung stehen, sollten stets erst verarbeitet werden.

Da die Knochen, ihrer großen Zähigkeit und Festigkeit wegen, mechanischen und chemischen Einflüssen einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen, sodaß sie nicht ohne weiteres zu Mehl vermahlen oder in Superphosphat verwandelt werden können, und da sie im Handel mit Verunreinigungen behaftet vorkommen, die bei ihrer späteren Verarbeitung störend wirken, so werden sie stets gewissen vorbereitenden Arbeiten unterworfen.

Die erste dieser Arbeiten ist das Auslesen und Sortieren. Man entfernt dabei, durch Handarbeit, möglichst alle Eisenstücke und Steine, die sich zwischen den Knochen stets finden und welche die Maschinen beschädigen würden. Außerdem sucht man alle Schädel und was sich sonst an sperrigen Knochen vorfindet, aus. Finden sich Pferdeknochen, Pferdefüße, Ochsenfüße oder Hammelbeine in größeren Mengen zwischen denselben, so sortiert man auch diese aus und verarbeitet jede dieser Arten für sich.

Die größeren Knochen und Schädel werden dann zerhauen oder man läßt, wenn man einen Knochenbrecher zur Verfügung hat, sämtliche Knochen durch diesen gehen.

Der Knochenbrecher (Fig. 10 und 11) besteht im wesentlichen aus zwei gezahnten Walzen, zwischen denen die Knochen in etwa nußgroße

Stücken zerbrochen werden. Die ganze Konstruktion der Maschine erkennt man sehr gut aus Fig. 11, die Anordnung der Zähne an den Walzen aus Fig. 10. Von den beiden Brechwalzen liegt die eine fest, während die andere, in beweglichen Lagern ruhend, horizontal verschiebbar ist. Diese beweglichen Lager sind an ihrer Rückseite mit Bolzen versehen, auf welche die Daumen von Winkelhebeln drücken, deren längere Schenkel durch Kontregewichte belastet sind. Der Betrieb der ganzen Maschine geschieht durch eine, mit Lehrscheibe versehene Riemenscheibe, von der die Bewegung durch Zahnräder auf die festliegende Walze und von dieser, wiederum durch Zahnräder, auf die bewegliche übertragen wird. Die Walzen sind demnach für gewöhnlich dicht aneinander gepreßt, gerät jedoch ein starkes und sehr hartes Knochenstück zwischen dieselben, so weicht die eine derselben zurück. Ueber dem Walzenpaare befindet sich ein Rumpf zum Einwerfen der Knochen.

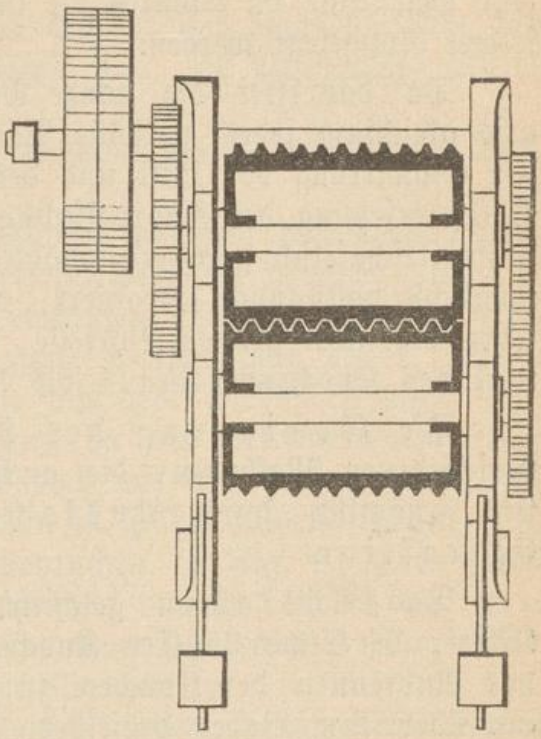


Fig. 10.

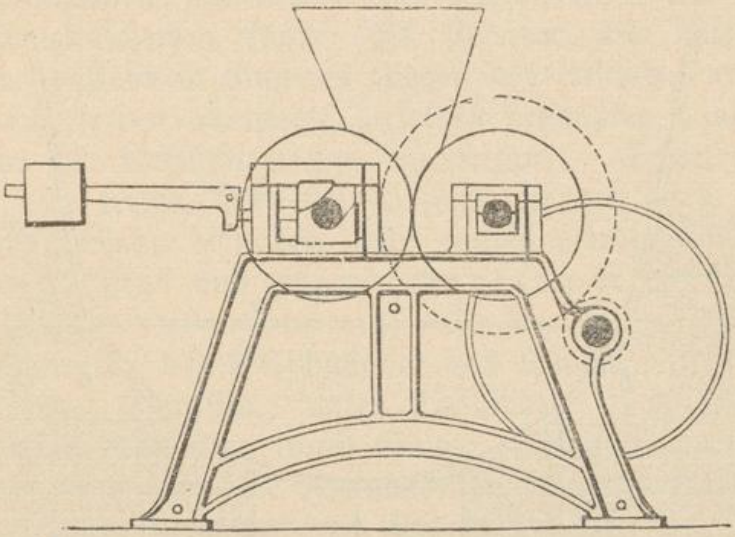


Fig. 11.

Die Zerkleinerung der Knochen durch Zerhauen mit der Axt oder im Knochenbrecher ist für die folgende Operation der Fettgewinnung

sehr wesentlich, da dadurch die inneren, besonders fettreichen Teile derselben bloßgelegt werden.

Da das Fett die ganze Masse der Knochen innig durchdringt, also gleichsam jedes einzelne Partikelchen derselben umhüllt und vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt, so erschwert es die Selbstzersetzung der Knorpelsubstanz in hohem Grade; es wirkt daher landwirtschaftlich geradezu schädlich, und der Fabrikant, der dasselbe möglichst vollständig extrahiert, verbessert daher seinen Dünger, abgesehen von dem großen Vorteile, den er dadurch für sich selbst erzielt, weil das Knochenfett den 4 bis 5 fachen Wert der rohen Knochen hat.

Die Gewinnung des Knochenfettes geschieht nach drei verschiedenen Methoden, die auch in ihren Leistungen sehr verschieden sind, nämlich durch Auskochen, durch Dämpfen oder durch Extraktion.

Das Auskochen geschieht am einfachsten in einem eisernen Kessel, der etwa 25 Ctr. Knochen auf einmal faßt (Figur 12). Um das Anbrennen der Knochen zu vermeiden, bringt man ungefähr 30 cm über dem Boden desselben ein durchlöchertes Blech (a) an, und konstruiert die Feuerzüge (b, b, b) so, daß die Flamme nur den untersten Teil des Kessels berührt.

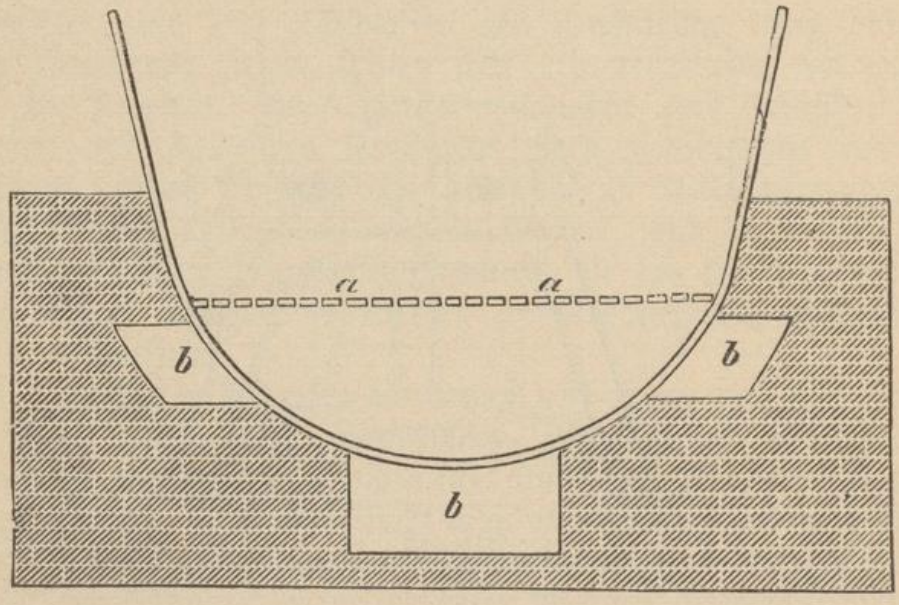


Fig. 12.

Man übergießt die Knochen mit Wasser, sodaß letzteres ungefähr 10 cm über denselben steht und hält dasselbe 1—2 Stunden im Sieden, wobei man das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, entfernt dann das Feuer und läßt eine reichliche Stunde stehen. Es

hat sich dann das Fett in einer starken Schicht auf der Oberfläche der Brühe abgeschieden, welches abgeschöpft und zur Reinigung beiseite gestellt wird.

Bei einem zweiten Aufkochen in derselben Brühe scheidet sich noch eine geringe Menge Fett ab.

Hat man, wie das ja in allen Fabriken der Fall sein muß, welche die Knochen nicht ausschließlich zur Fettgewinnung benutzen, um sie dann in ausgekochtem Zustande zu verkaufen, sondern die sie noch weiter verarbeiten, Dampf zur Verfügung, so thut man besser, diesen zum Auskochen zu verwenden. Selbst mit dem Siebboden kann man nämlich ein Anbrennen nicht vermeiden, da die zerkleinerten Knochen stets Splitter enthalten, die schließlich doch auf den Boden des Kessels gelangen. Man kocht dann die Knochen in Holzbottichen, denen man dieselbe Einrichtung wie den Blutkochbottichen (s. Fig. 6) geben kann.

Für die möglichst reichliche Gewinnung von Fett ist es sehr vorteilhaft, das Wasser etwas anzusäuren, man setzt etwa 2 Liter roher Salzsäure auf oben angegebene Menge Knochen zu.

Die käuflichen Knochen sind nämlich immer in gewissem Grade zersetzt, es sind stets geringe Mengen kohlensauren und Schwefel-Ammoniums in denselben vorhanden. Diese Körper bilden aber, ebenso wie Soda und Pottasche, mit den Fetten lockere, seifenartige Verbindungen, sogenannte Emulsionen, aus denen man durch Kochen das Fett nur sehr unvollkommen ausscheiden kann. Es ist eine alte Erfahrung aller Knochenkocher, daß durch längeres Liegen der frischen, nassen Knochen der Fettgehalt derselben abnimmt; dieselben behaupten dann gewöhnlich, das Fett habe sich verflüchtigt oder sei verfault. Selbstverständlich ist diese Ansicht eine irrige, denn gerade Fette werden durch Fäulnis sehr schwer zerstört. Wenn dieselben auch ranzig werden, so ist doch das ranzigste Fett höchstens aus einem neutralen in ein saueres umgewandelt worden.

Die Ursache für das Verschwinden des Knochenfettes liegt eben in der Bildung einer Emulsion, unter Umständen auch einer wirklichen Seife, diese aber kann man durch Säure leicht zersetzen.

Eine bedeutend geringere Fettausbeute, als die theoretische, kann man auch noch aus einem anderen Grunde erhalten:

Kocht man nämlich eine Leimlösung anhaltend, d. i. mehrere Stunden, mit etwas Fett, so verschwindet letzteres meist vollständig; die Leimlösung zeigt dann eine Haut, ähnlich der Kaseïnhaut auf gekochter Milch. Beim ruhigen Stehen der Mischung scheidet sich das Fett nicht wieder ab. Wenn hierbei auch vielleicht keine wirkliche Verbindung zwischen den beiden Stoffen stattfindet, so scheint sich doch ebenfalls eine Art Emulsion zu bilden.

Nun bildet sich aber beim Kochen der Knochen Leim, indem sich wenigstens die oberste Schicht des Knorpels auflöst, es würde also auch

auf diese Weise ein gewisses Quantum des Fettes verloren gehen, wenn nicht die Salzsäure auch diese Emulsion zersetzte.

Da übrigens die Salzsäure das Eisen angreift, so ist es schon aus diesem Grunde ratsam, die oben erwähnten Holzbottiche, anstatt eiserner Kochkessel, anzuwenden.

Bei großem Betriebe ist es vorteilhaft, dieselbe Brühe mehrere Male zum Auskochen von Knochen zu verwenden, man erspart dann beim zweiten und dritten Kochen, weil die Brühe schon kochend ist, die Menge von Dampf, die zum Erhitzen derselben bis zum Kochpunkte nötig ist.

Die bequemste Einrichtung für diesen Zweck ist dann folgende:

Man bringt über dem Kochbottiche einen kleinen drehbaren Krahn an, füllt die Knochen in einen aus Bandeisen genieteten Korb und hebt diesen in den Bottich. Nachdem das Fett ausgekocht und abgeschöpft ist, hebt man denselben wieder heraus, entleert ihn, füllt ihn mit frischem Material, hebt ihn wieder in die noch heiße Brühe 2c.

Die Knochenbrühe, die etwas Leim, also Stickstoff, und bei Zusatz von Salzsäure auch etwas Phosphorsäure gelöst enthält, kann, wo es die Lage der Fabrik erlaubt, wie Mistjauche zur Düngung verwandt werden. Hat man ohne Säure ausgekocht, so kann sie auch als Schweinefutter dienen.

Die zweite gebräuchliche Methode der Fettextraktion aus Knochen ist die des Dämpfens. Den dazu nötigen Apparat, den Digestor und die Art seiner Verwendung, haben wir schon bei Gelegenheit der Verarbeitung von Horn beschrieben (s. Fig. 7).

Beim Dämpfen wird das Fett aus den Knochen ausgeschmolzen, gleichzeitig löst sich aber auch ein Teil des Knorpels zu Leim auf.

Nachdem man den Dampf genügend lange auf die Knochen hat einwirken lassen (s. später unter Knochenmehl), sperrt man ihn ab, läßt kurze Zeit stehen, damit sich Fett und Leimbrühe voneinander scheiden können, zapft die Flüssigkeiten durch den Ablaßhahn ab, indem man sie von vornherein möglichst zu trennen sucht, und verarbeitet jede für sich weiter.

Es wurde schon oben erwähnt, daß die Fettausbeute beim Dämpfen geringer ist, als beim Auskochen; während nasse Knochen aus Schlächtereien (Hammel- und Rindsknochen) nach letzterer Methode etwas über 4 Proz. ergeben, erhält man aus derselben Sorte durch Dämpfen nur 3,4—3,6 Proz. Der Grund für das Verschwinden des Fettes liegt nach meinen Erfahrungen in der Bildung der oben erwähnten Fett-Leimverbindung; dieselbe muß bei der höheren Temperatur, die im Digestor herrscht, in viel reicherem Maße entstehen, als dies im Kochkessel der Fall ist. Dämpft man mit sehr hohem Dampfdruck und andauernd, so ist sogar die Möglichkeit der Bildung einer Kalkseife aus dem kohlensauren Kalke der Knochen und dem Fette gegeben. Je

stärker man dämpft, desto geringer ist daher auch die Ausbeute an letzterem. Man hat in diesen Verhältnissen wohl auch den Grund dafür zu suchen, daß man weder durch Kochen noch durch Dämpfen die Gesamtmenge des Fettes (vergl. die Holdefleiß'schen Tabellen) gewinnen kann.

Das durch Auskochen oder Dämpfen erhaltene Fett ist stets schmutzig und übelriechend, es muß daher einer besonderen Reinigung (Klären) unterworfen werden.

Man kocht es zu dem Zweck in einem kleineren Kessel oder in einem kleinen Bottiche, die man irgendwie praktisch einrichtet, mit Wasser.

Ist das ungeklärte Fett an und für sich verhältnismäßig rein, d. h. ist es nicht durch Dämpfen, sondern durch Auskochen unter Säurezusatz gewonnen, so genügt zum Klären reines Wasser, im anderen Falle ist man meist genötigt, auch hier Salzsäure zuzusetzen und nötigenfalls das Kochen mit Wasser und Säure öfters zu wiederholen.

Die Gewinnung des Knochenfettes durch Ausziehen der Knochen vermittelst Schwefelkohlenstoffs, Benzin oder dergl. (die Extraktion) führt sich seit einigen Jahren mehr und mehr in die Industrie ein, sodaß jetzt in Deutschland nur noch kleinere Fabriken nach den vorher beschriebenen Verfahrungsweisen arbeiten. Diese von Büttner ausgebildete Methode liefert reineres und mehr Fett und eine reinere, besser verwertbare Leimbrühe. Die Knochen werden in einen Digestor gefüllt, der sich von dem Fig. 7 beschriebenen dadurch unterscheidet, daß er einen doppelten Mantel hat, in dessen Zwischenraum Dampf eingeleitet werden kann. Der innere Raum steht mit einem Exhaustor in Verbindung, der einen starken Luftstrom durch die feuchten, erwärmten Knochen saugt und diese dadurch trocknet. Ist die aus dem Exhaustor ausströmende Luft nicht mehr naß, so zieht man anstatt atmosphärischer Luft Benzin ein, welches den Knochen das Fett entzieht. Aus der Fettlösung wird in einem besonderen Teile des Apparates das Lösungsmittel abdestilliert und wiedergewonnen, das Fett bleibt dabei zurück. Durch Einlassen von Dampf in den Digestor wird noch das in den Knochen zurückgehaltene Benzin und zugleich eine verhältnismäßig reine Leimbrühe gewonnen, die zu Knochenleim eingekocht wird. Die gedämpften Knochen werden ebenso weiter verarbeitet, wie die nach alter Methode behandelten.

Die Entfettung der Knochen mit Benzin bietet gegenüber den alten Methoden den für den Landwirt und den Fabrikanten großen Vorteil, daß man bei sorgfältiger Arbeit den Fettgehalt der Knochen bis auf 1—2% reduzieren kann, also einen leicht zersetzlichen Dünger erhält, und daß man es in der Hand hat, die in den Knochen enthaltene Leimsubstanz durch stärkeres oder schwächeres Dämpfen je nach Bedarf mehr oder weniger auszuziehen, also entweder viel Leim und stark entleimtes Knochenmehl oder wenig Leim und fast unentleimtes

Mehl zu produzieren. Wie sich das entleimte und das unentleimte Knochenmehl landwirtschaftlich verhalten, werden wir in einem späteren Abschnitte sehen.

Das gewöhnliche Knochenfett ist, gereinigt, von hellgelber Farbe und nicht unangenehmem Geruche. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und geschmeidig und wird nicht leicht ranzig. Obgleich es, wie alle Fette, im Wasser unlöslich ist, enthält es doch, selbst bei der sorgfältigsten Scheidung im Klärkessel, geringe Mengen, etwa 2 Proz., Feuchtigkeit, die auch bei Kochhitze sich nicht verflüchtigen. Wird ein vollkommen wasserfreies Fett verlangt, so ist man genötigt, dasselbe, nachdem es gereinigt ist, nochmals für sich auf ungefähr 150 C. zu erhitzen und es einige Zeit bei dieser Temperatur zu erhalten. Für gewöhnlich geschieht dies aber nicht, da es auch in schwach wasserhaltigem Zustande eine gesuchte Ware ist.

Wir haben schon erwähnt, daß aus den unsortierten Knochen die Pferdefüße und -knochen und die Ochsenfüße auszusuchen seien, und zwar geschieht dies, weil die aus diesen gewonnenen Fette anderer Art und teurer sind, wie das gewöhnliche Knochenfett.

Das Ochsenpfotenfett, auch Klauenfett genannt, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Nachdem es geklärt ist, setzt sich aus demselben ein graues, schmieriges Fett ab, von dem das darüber stehende, fast farblose Öl abgezogen werden kann. Letzteres wird zu den feinsten Maschinenölen (Uhrmacheröl) verarbeitet und ist daher sehr wertvoll.

Dem Ochsenpfotenfett ähnlich, doch dunkler gefärbt, ist das Fett aus Pferdeknochen, das sogen. Kammfett, welches eine ähnliche Verwendung findet.

Die Darstellung des Knochenmehles.

Das Dämpfen der Knochen dient nicht nur zum Zwecke der Fettgewinnung, man will durch dasselbe auch die zähe Beschaffenheit derselben aufheben.

In den Knochen ist die gegenseitige Durchdringung der unorganischen und der organischen Bestandteile eine so innige, daß man früher glaubte, eine chemische Verbindung zwischen denselben annehmen zu müssen, bis durch die Arbeiten von Maly und Donath die Unhaltbarkeit dieser Ansicht endgiltig entschieden wurde. Diese innige Verbindung der Bestandteile der Knochen untereinander ist die Ursache einerseits ihrer großen Festigkeit, andererseits ihrer Elastizität. Durch eine chemische Veränderung der Knorpelsubstanz, was zugleich eine Zerstörung der Zellenbildungen derselben zur Folge haben muß, wird dieser Zusammenhang gelockert.

Eine solche chemische Veränderung geht beim Dämpfen der Knochen vor sich, da, wie wir von früher her wissen, der Knorpel sich durch die heißen Wasserdämpfe in Leim verwandelt. Der gebildete Leim durch-

dringt nun allerdings, soweit er sich nicht im Kondensationswasser auflöst, noch innig die ganze Masse der Knochenerde, ohne jedoch die einzelnen Teilchen zu einer zähen Masse zu vereinigen.

Die gedämpften Knochen sind daher mürbe und zerbrechlich, besonders so lange sie noch warm sind. Nach dem Erkalten sind sie etwas härter, weil dann der vorher flüssige Leim zu Gallerte erstarrt ist. Noch härter, aber immer noch zerreiblich, sind sie nach dem Trocknen; getrockneter Leim ist bekanntlich fest und zähe.

Nach Krockers Untersuchungen wird auch die Knochenerde durch das Dämpfen etwas verändert, wenn auch diese Veränderung wenig Einfluß auf die Festigkeit der Knochen hat. Es bildet sich nämlich bei nicht zu hohem Dampfdruck aus der geringen Menge von halbsaurem Kalkphosphat, welche sich in den Knochen vorfindet, saures und basisches Phosphat. Die Menge des ersteren beträgt in solchen Knochen noch nicht $^1/_{10}$ Proz. (in der getrockneten Substanz). Bei höherem Dampfdruck als $1^1/_2$ Atmosphären wirkt jedoch der saure phosphorsaure Kalk auf den kohlensauren ein, es bildet sich basisches Phosphat.

Die Dauer des Dämpfens und die anzuwendende Dampfspannung sind verschieden, je nachdem man beabsichtigt, die Knochen vollständig oder nur teilweise in Mehl zu verwandeln, oder je nachdem man viel oder wenig Leim gewinnen will.

Im ersteren Falle dämpft man stark (mit $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Atmosphären Druck) und wenigstens zwei Stunden lang. Die Knorpelsubstanz ist dann fast vollständig umgewandelt, die Knochen sind gar gedämpft, was man daran erkennt, daß selbst die stärksten derselben beim Aufschlagen zerbrechen. Da sich hierbei ein großer Teil des gebildeten Leimes im Dampfwasser zu einer starken Brühe auflöst, so ist letztere verarbeitungswürdig.

Man läßt sie nach Beendigung des Dämpfens ab und bringt sie in eine hölzerne Klärkufe, wo sich in etwa zwei Stunden der Schmutz absetzt. Die geklärte Leimbrühe wird in Holzbottichen, auf deren Boden sich eine auf kleinen Holzklötzen ruhende Dampfschlange von Kupfer oder Blei befindet, auf ungefähr 17° Baumé (1,13 spez. G.) eingekocht.

Der Leim ist dann fertig und wird in Fässer abgelassen, in denen er zu einer schwarzbraunen, kautschukähnlichen Masse erstarrt, die in der Wollenweberei und zu Buchdruckerwalzen Verwendung findet.

Diese Art von Knochenleim (sog. Knochengallerte) kann nicht zu gutem Tafelleim verarbeitet werden, da sie zum Teil zersetzt ist. Kocht man nämlich eine wässerige Lösung von Leim anhaltend, oder erhitzt man sie, wie im Digestor, einige Zeit über den Kochpunkt des Wassers, so verliert sie die Eigenschaft, nach dem Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen. Der Leim hat sich dann in eine andere Verbindung verwandelt, deren Zusammensetzung zwar noch dieselbe ist, deren Eigenschaften aber in vielen Punkten von denen des Leimes abweichen.

Dieser veränderte Leim ist die Ursache der geringen Qualität des obigen Faßleimes. Man kann die Bildung desselben in etwas vermeiden, indem man die Brühe möglichst rasch der Einwirkung des Dampfes entzieht, d. h. indem man sie in nicht zu langen Zwischenräumen während des Dämpfens abläßt; der eingekochte Leim ist dann etwas heller und elastischer.

Hammelbeine liefern einen sehr guten Faßleim, der durchschnittlich um 50 Proz. höher bezahlt wird als der vorige, wenn man sie richtig behandelt.

Dieselben werden zunächst gewaschen, da sie in der Wolle außerordentlich viel Schmutz enthalten, der den Leim verschlechtern würde.

Man nimmt diese Operation am besten in einer Waschmaschine vor, wie sie die Zuckerfabriken zum Waschen der Rüben gebrauchen.

Das Dämpfen derselben muß bei sehr niedrigem Drucke geschehen (bei nicht über $^1/_2$ Atmosphäre), weil sich bei höherem Drucke die Wolle (s. Horn) zu Hornbrühe auflöst, die den Leim unter Umständen vollständig unbrauchbar macht.

Die Ausbeute an Leim ist je nach dem Wassergehalte und nach dem Alter der Knochen verschieden; sie beträgt ungefähr $12^1/_2$ Proz. derselben in frischem Zustande. Hammelbeine geben bis 17 Proz., da die an denselben befindliche Haut sich vollständig auflöst.

Die zweite Methode des Dämpfens wird in den Knochenkohlenfabriken angewandt; da nämlich die schwammigen Teile der Knochen eine nur wenig haltbare Kohle geben, will man im wesentlichen, abgesehen von der Fettgewinnung, nur diese angreifen und läßt den Dampf daher nur schwach und kurze Zeit einwirken. Infolgedessen ist die Leimbrühe sehr schwach und kaum verarbeitungswürdig, doch erhält man aus derselben einen sehr festen und guten Leim.

Auch in Fabriken, welche Tafelleim aus extrahierten Knochen herstellen, dämpft man nur gerade so lange, bis das in den Knochen zurückgehaltene Benzin verdampft und wiedergewonnen ist. Es soll durch den Dampf möglichst wenig Leim aufgelöst werden, weil man denselben durch die späteren Prozesse, nämlich durch Extraktion der Knochenerde mittelst Salzsäure, Waschen des dabei entstandenen Knochenknorpels, Auflösen des letzteren in kochendem Wasser u. s. w., in reinerer Form gewinnt. Der früher besprochene präzipitierte phosphorsaure Kalk ist ein Nebenprodukt dieser Art der Leimfabrikation; er wird aus der sauren Lösung der Knochenerde durch Kalk gefällt.

Die auf die eine oder andere Weise gedämpften Knochen werden nun getrocknet.

Im Sommer geschieht dies am billigsten, indem man sie in der Sonne auf einer mit Ziegelsteinen gepflasterten Fläche ausbreitet und öfter bearbeitet, im Winter benutzt man Trockenstuben.

Die Heizung der Trockenstuben geschieht am besten in der Weise, daß gewölbte Feuerzüge unter dem Fußboden derselben hin- und hergehen; auf letzterem breitet man das zu trocknende Material aus und bearbeitet es möglichst mit Harke und Krücke. Für einen guten Abzug der Wasserdämpfe muß natürlich gesorgt sein.

In manchen Fabriken trocknete man früher auf übereinanderliegenden Horden, doch ist dieses Verfahren meistens verlassen, da es bedeutende Arbeit erfordert, die durch die Ersparnis an Brennmaterial kaum aufgewogen wird.

Für die stark gedämpften Knochen ist noch eine eigentümliche Trocknungsmethode im Gebrauch, bei der man weder künstliche noch Sonnenwärme anwendet. Es ist dies die Fermentationsmethode.

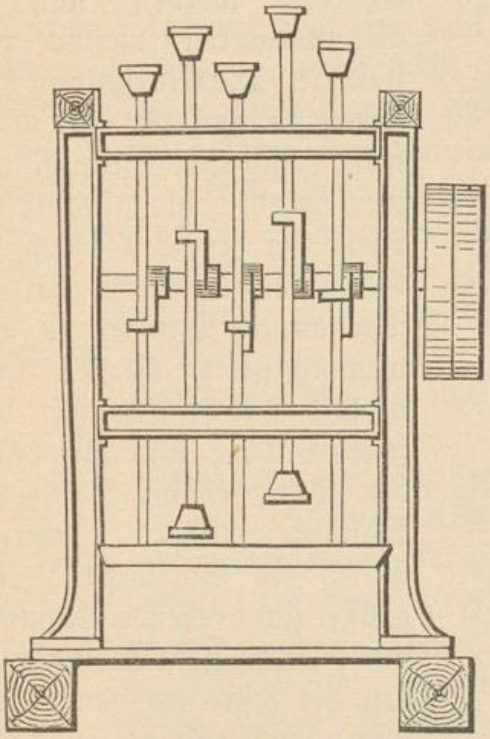


Fig. 13.

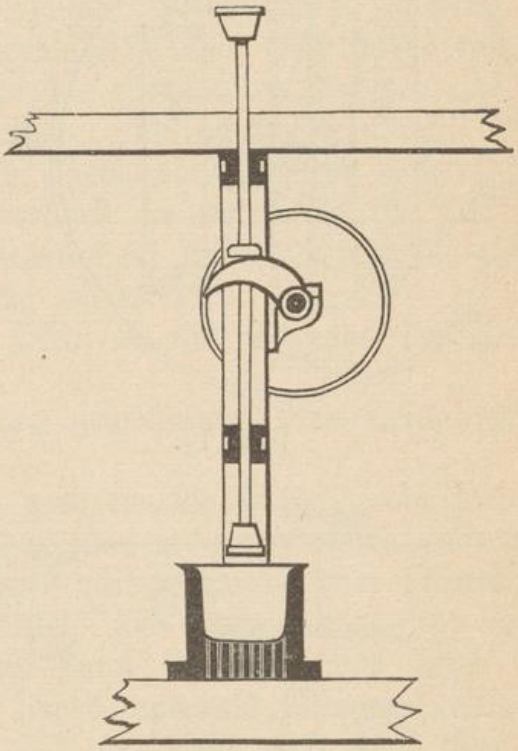


Fig. 14.

Schichtet man gedämpfte Knochen über einander, so fangen dieselben bald an sich zu zersetzen (zu fermentieren) und entwickeln dabei so viel Wärme, daß das in ihnen enthaltene Wasser verdunstet.

Läßt man diesen Prozeß in einem verschlossenen Raume vor sich gehen, der mit einem gutziehenden Schornsteine durch Abzugsröhren verbunden oder mit sonstigen Ventilationsvorrichtungen versehen ist, so sind die Knochen nach einigen Wochen vollständig trocken.

Bei dieser Fermentation entwickelt sich viel kohlensaures Ammoniak, welches mit in den Schornstein geht und daher einen nicht unbeträchtlichen Verlust verursacht. Man hat versucht, dasselbe zu binden, indem

man die Knochen mit Gipsmehl*) vermischte, doch hat dieses Verfahren den Nachteil, daß der fremde Zusatz den Gehalt des Knochenmehles an Stickstoff und Phosphorsäure herabdrückt und leicht als Betrug ausgelegt werden kann.

Die Fermentationsmethode ist in guteingerichteten Fabriken wohl nicht mehr im Gebrauche, weil bei derselben der wertvollste Teil des Knochenmehles, der Stickstoff, zum Teile verloren geht. Auch vom landwirtschaftlichen Standpunkte aus ist sie verwerflich, weil die Leimsubstanz teilweise zersetzt wird und diese, wie wir später sehen werden, gerade für die Düngerwirkung des Knochenmehles von größter Wichtigkeit ist.

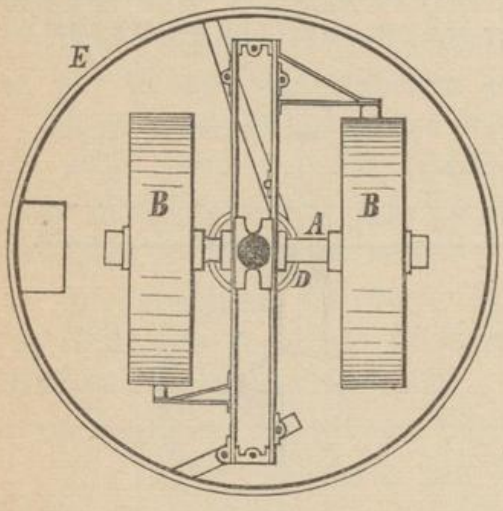


Fig. 15.

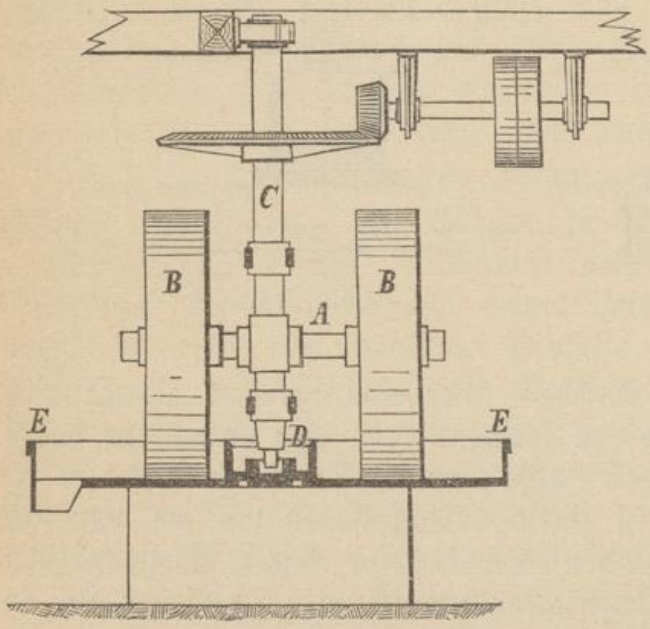


Fig. 16.

Die schwach gedämpften und dann getrockneten Knochen werden nun in Stampfwerken weiter zerkleinert. Die Einrichtung derselben ist aus Fig. 13 u. 14 leicht ersichtlich. Beim Stampfen werden die gedämpften Teile der Knochen durch die Stampfer, welche vermittelst sogenannter Daumen in Bewegung gesetzt werden, zermalmt und fallen mit den festen Stücken zusammen durch den Rost, der die Sohle der Stampfe bildet, hindurch. Durch ein Sortiersieb, eine große, sich drehende Trommel aus durchlochtem Bleche, werden die letzterem vom Grus und vom Mehle getrennt und für sich allein weiter verarbeitet.

Das hierbei erhaltene Mehl bildet, wenn es grusfrei ist, schon die Handelsware, der Grus wird auf der Knochenmühle in Mehl verwandelt oder mit Schwefelsäure aufgeschlossen (s. später).

*) Gips und kohlensaures Ammoniak setzen sich in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammoniak um.

Die stark gedämpften und dann getrockneten Knochen werden unter Kollergängen zermalmt oder in der Mühle vermahlen.

Die in der Düngerfabrikation gebräuchlichen Kollergänge bestehen aus zwei an einer horizontalen Achse (A Fig. 15 und 16) befestigten, schweren Mühlsteinen oder scheibenförmigen Walzen (B B) von Gußeisen. Die horizontale Achse ist mit einer vertikalen (C) verbunden, die in dem Lager D ruht und bei deren Umdrehung sich die Walzen im Kreise bewegen. Letztere laufen auf einem starken, untermauerten eisernen Boden, der mit einem Rande von kräftigem Eisenblech (E) umgeben ist. Zum Aufrühren des zu zerkleinernden Materials sind zwischen den Kollersteinen Arme mit Schaufeln angebracht.

Will man mit dem Kollergange direkt feines Mehl erzeugen, so ist es nötig, daß man denselben mit einem feinen Sortiersiebe in Verbindung bringt. Das anfangs erzeugte Mehl schützt nämlich die größeren Knochenstücken vor dem Zermalmen, und muß daher entfernt werden. Zu dem Zwecke läßt man die zermalmten Knochen aus der Ausflußöffnung fortwährend auslaufen, und hebt sie mittelst eines kleinen Elevators (s. Kalisalze) nach einem, oberhalb des Kollerganges befindlichen, feinen Schüttelsiebe, welches so angebracht ist, daß das Mehl hindurch in einen untergehaltenen Sack fällt, während die groben Stücken von selbst in den Kollergang zurückkehren.

Vielfach siebt man nur das Mehl ab und vermahlt den groben Grus in der Mühle.

Die Knochenmühle ist wie eine gewöhnliche Getreidemahlmühle eingerichtet.

Wir erwähnen hier beiläufig noch ein Verfahren, rohe Knochen in Pulver zu verwandeln, welches vor längerer Zeit beschrieben wurde. Es sollen nach demselben die Knochen mit Holzasche oder gebranntem Kalke zusammen auf Haufen geschüttet, mit Erde bedeckt und feucht gehalten werden. Sie zersetzen sich dann im Laufe von etwa sechs Wochen so, daß sie ein ziemlich feines und als Dünger wirksames Pulver bilden. Das Verfahren soll neu sein und aus Rußland stammen, doch werden sich die Leser vielleicht erinnern, daß schon vor einer Reihe von Jahren eine ähnliche Methode zur Zersetzung von Lederabfällen in Deutschland empfohlen wurde, ohne gerade bedeutenden Anklang gefunden zu haben, obgleich sie für diesen letzteren Fall entschieden brauchbarer ist, als für den ersteren. Bei dem fraglichen Verfahren geht zweifellos Ammoniak verloren und dabei noch die ganze Menge Fett, die sich in den Knochen befindet. Man wird daher stets besser thun, die Knochen an Düngerfabriken zu verkaufen, die das Fett daraus gewinnen, und sich für den Erlös Knochenmehl zu kaufen.

Das Knochenmehl in der Landwirtschaft.

Die Wirkungsweise des Knochenmehles im Boden beruht hauptsächlich auf der großen Löslichkeit des in ihm enthaltenen Kalkphosphates in faulendem Leim. Dasselbe verhält sich daher in gewisser Beziehung analog dem in diesem Abschnitte schon beschriebenen rohen Peru-Guano, bei dem ja auch der basisch-phosphorsaure Kalk durch Vermittelung der stickstoffhaltigen Bestandteile in Lösung gebracht wird; nur zeigt die Auflösung des Knochenmehles noch ein besonderes Verhalten: die Phosphorsäure desselben wird nämlich von der Ackerkrume nicht absorbiert und kann daher in die tieferen Schichten derselben eindringen, während jede andere Phosphorsäurelösung in den oberen Schichten festgehalten wird. Diese Eigenschaft des Knochenmehles kann für den Landwirt zuweilen höchst wertvoll sein; hat er nämlich durch langjährigen Anbau tiefwurzelnder Pflanzen den Untergrund seines Ackers an Phosphorsäure erschöpft, so giebt ihm dieser Dünger das Mittel an die Hand, demselben neue Mengen dieses unentbehrlichen Pflanzennährstoffs zuzuführen.

Da für die Auflösung der Phosphorsäure ein Faulen der Leimsubstanz Bedingung ist, — nach Krockers Untersuchung löst frische Leimlösung das Knochenphosphat nicht auf — so wird die Wirksamkeit des Knochenmehls erhöht, wenn man die Fäulnis vor dem Aufbringen desselben auf den Acker in Gang bringt. Man erreicht dies auf zwei Arten, nämlich entweder indem man dasselbe mit schon in Fäulnis begriffenen Stoffen, beispielsweise dem Stallmiste, zusammen zur Düngung verwendet, oder indem man es für sich mit Wasser oder Mistjauche anfeuchtet und einige Zeit liegen läßt; im letzteren Falle tritt, ebenso wie bei der Fermentation in der Fabrik, eine starke Erwärmung ein, die andeutet, daß die Zersetzung im Gange ist.

Die Fermentation kann jedoch, bei nicht genügender Vorsicht, bedeutende Stickstoffverluste zur Folge haben und empfiehlt daher Dr. Pagel, auf Grund angestellter Versuche, den Zusatz von gemahlenem Gips. Das Verfahren, welches er als das beste erkannt hat, ist folgendes*): „Man vermeide einen übermäßig großen Zusatz von Harn oder Jauche. Ein passendes Verhältnis ist 20 l Harn oder Jauche zu 50 kg Knochenmehl oder Fischguano. Man vermenge diese Masse innig und versehe sie mit 5 kg Gips auf je 50 kg Knochenmehl oder Fischguano unter guter Durcharbeitung. Den Haufen bedecke man mit Gips oder Erde, um Stickstoffverlust vollständig zu vermeiden. Die Beendigung der Gährung (welche 3—4 Wochen dauert) erkennt

*) Zeitschrift des landwirtschaftlichen Zentral-Vereins für die Provinz Sachsen.

man daran, daß die Wärme in dem Haufen zu sinken beginnt. Sobald dieser Fall eintritt, entfernt man die Gips- oder Erddecke, gräbt den Haufen um, befeuchtet die etwa noch vorhandenen trockenen Stellen und bedeckt den Haufen nochmals. Ein abermaliges Steigen der Wärme deutet an, daß nun auch die letzten Reste des bis dahin unzersetzten Fischguanos oder Knochenmehles durch den Gährungsprozeß zersetzt werden."

Der Leimgehalt des Knochenmehles ist also das wichtigste Kriterium für die Beurteilung desselben. Wie wir aber schon früher gesehen haben, enthält das Knochenmehl größere oder geringere Mengen an Fett, welches dasselbe vor Zersetzung schützt, daher ist ein möglichst niedriger Fettgehalt für die Güte des Mehles wesentlich. Diese zwei Gesichtspunkte für die Beurteilung des Knochenmehles in seinem Werte für die Landwirtschaft sind zwar früher schon bekannt gewesen, sie sind jedoch erst durch die oben erwähnten Untersuchungen von Holdefleiß klar zur Erkenntnis gebracht worden. Dieser Forscher hat eine große Reihe von vollständig zuverlässigen und von bedenklichen Knochenmehlen des Handels nach einer Methode (von Krocker) untersucht, die zwar lange bekannt war, aber fast unbeachtet geblieben ist. Da die Knochen, welche zur Verarbeitung kommen, fast nie ganz frei von anhängenden Fleisch-, Haut- und anderen tierischen Gewebsteilen sind, kann auch das Knochenmehl fast niemals aus reiner Knochensubstanz bestehen, sondern ist mit dem Mehle von getrocknetem Fleische 2c. vermischt. Diese Stoffe enthalten zwar viel Stickstoff (s. oben), wirken aber nicht lösend auf den phosphorsauren Kalk der Knochen und sind daher bei der Beurteilung des Wertes eines Knochenmehles anders zu betrachten als die Leimsubstanz. Nun hat die eigentliche Knochensubstanz ein spez. Gewicht von 1,9, während die sonstigen hier in Betracht kommenden trockenen Gewebsteile nur ein solches von 1,3 haben. Hierauf gründete Krocker eine Methode, die im Knochenmehle enthaltene reine Knochensubstanz abzuscheiden und zu bestimmen. Mit Chloroform geschüttelt, welches ein spez. Gew. von 1,5 hat, sinken alle Stoffe, welche schwerer sind als 1,5, also Knochensubstanz, Sand 2c. zu Boden, während Fleischmehl, Hautmehl 2c. auf der Flüssigkeit schwimmen. Holdefleiß suchte auf diese Weise ein normales, gedämpftes, aber nicht entleimtes Knochenmehl zu konstruieren und kommt zu dem Schlusse, daß in einem solchen, der **Leim**stickstoff zur Phosphorsäure sich etwa wie 1:5 bis 1:5,99 enthalten müsse; ein Verhältnis wie 1:6 hält er für unzulässig; was außer dem Leimstickstoff noch an Stickstoff vorhanden ist, müßte eigentlich für sich berechnet werden, und zwar zu einem niedrigeren Preise als dieser, also etwa zum Preise des Stickstoffes in gedämpftem Horn- oder Blutmehle.

Nehmen wir z. B. ein Knochenmehl an von 4,5 Proz. Stickstoff und 19,5 Proz. Phosphorsäure, so wird dasselbe wertvoller sein,

wenn es 4 Proz. Leimstickstoff und 0,5 Proz. Gewebsstickstoff enthält, als wenn ersterer 3 Proz. und letzterer 1,5 Proz. beträgt. Bei dem ersteren Mehle ist das Verhältnis vom Leimstickstoff zur Phosphorsäure wie 1:4,875, bei letzterem wie 1:6,5. Das letztere ist bei der Herstellung in unzulässiger Weise entleimt und vielleicht durch stickstoffhaltige Zusätze aufgebessert, ersteres ist ein vorzügliches reines Knochenmehl.

Auch den Fettgehalt hat Holdefleiß in einer großen Menge von Handelsproben festgestellt und hält ein Mehl mit mehr als 6 Proz. nach dem heutigen Stande der Technik für anormal, die meisten guten Sorten reichen an diese Grenzzahl bei weitem nicht heran.

Durch diese Untersuchungen hat Holdefleiß der Landwirtschaft einen großen Dienst erwiesen; möchten die Landwirte sich daran gewöhnen, Knochenmehl nur nach den Normen desselben zu kaufen, sodaß dieses vorzügliche Düngemittel den guten Ruf wieder erlangt, der ihm von mancher Seite abgegraben worden ist.

Leider wird ja das Knochenmehl auch heute noch häufiger nach seinem Aussehen, als nach seinem Gehalte gekauft und ist daher vielfachen groben Verfälschungen unterworfen. Man kann oft genug feingemahlenen Gips oder Elfenbeinnußmehl in demselben nachweisen, zwei Stoffe, die infolge ihrer weißen Farbe mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen sind. Die Analyse weist selbstverständlich in einem solchen Falle einen bedeutenden Mindergehalt an Phosphorsäure und Stickstoff nach, da der Gips von diesen beiden Stoffen gar nichts, das Elfenbeinnußmehl aber nur 2,44 Proz. Phosphorsäure und 0,96 Proz. Stickstoff enthält.

Die von allen Verfälschungen wohl am häufigsten vorkommende ist die mit Phosphorit oder schlechtem Leimkalk oder auch mit der auf S. 69 erwähnten Mischung von Leimkalk und Leimsatz. Da diese Stoffe sämtlich bedeutende Mengen Phosphorsäure enthalten, so wird durch dieselben der Phosphorsäuregehalt des Mehles erhöht, dagegen der Stickstoffgehalt stark gedrückt. Um dieses Mißverhältnis, welches bei der Analyse sofort zutage käme, nun möglichst zu vertuschen, nehmen die Fälscher zu schwefelsaurem Ammoniak ihre Zuflucht. Da nun aber gerade die Leimsubstanz des Knochenmehles das wesentliche in demselben ist, die nicht einmal durch stickstoffhaltige Tierstoffe und um so weniger durch Ammoniaksalz ersetzt werden kann, so ist eine derartige Verfälschung eine große Benachteiligung des Landwirtes, selbst wenn ihm noch mehr Stickstoff und Phosphorsäure geliefert würden, als das Mehl ursprünglich enthielt.

Wie eine Mischung von Phosphorit oder Leimkalk mit Ammoniaksalzen oder stickstoffhaltigen Tierstoffen niemals das Knochenmehl ersetzen kann, so kann dies auch die Mischung von Leimkalk mit Leimsatz

nicht, da die stickstoffhaltigen Bestandteile des letzteren nicht aus Leimsubstanz, sondern vielmehr wesentlich aus Hornsubstanz bestehen.

Was die durch die Fabrikation in das Mehl gelangenden Verunreinigungen (Sand 2c.), sowie den Feuchtigkeitsgehalts desselben anlangt, so dürfen dieselben gewisse Grenzen nicht überschreiten. Wie alle feinpulverigen Stoffe absorbiert dasselbe stets etwas Wasserdampf aus der Luft, und dem Fabrikanten kann daher aus einigen Prozenten Wassers kein Vorwurf gemacht werden; der normale Wassergehalt beträgt 4—7 Proz., der Sandgehalt 2—4 Proz.

Das unentleimte gedämpfte Knochenmehl enthält nach Holdefleiß 3,8—4,3 Proz. Stickstoff und 19—24 Proz. Phosphorsäure.

Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Wie wir oben sahen, ist das Knochenmehl, je nach seiner Herstellungsweise und je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials sehr verschieden zusammengesetzt. Im normalen gedämpften Knochenmehl verhält sich der Leimstickstoff zur Phosphorsäure wie etwa 1:5, doch enthält es fast stets noch Stickstoff, der von anderen tierischen Gewebsteilen herrührt und etwa 0,5—1,0 Proz. beträgt. Solches Mehl geht ohne weitere Verarbeitung zu guten Preisen an die Landwirtschaft.

Ist das Verhältnis zwischen Leimstickstoff und Phosphorsäure aber ein geringeres, also 1:6, oder zu noch mehr (Holdefleiß fand sogar in einer Probe das Verhältnis von 1:23,55), so hat der Fabrikant die Knochen zu stark entleimt, das Mehl ist als direkter Dünger minderwertig. Es würde sich im Boden verhalten wie ein Gemisch aus normalem Mehl und Phosphoritmehl, oder, wenn der Stickstoffgehalt durch Zusätze erhöht ist, wie ein Gemisch von normalem Mehl, Phosphorit und Blutmehl. Was von Phosphorsäure über ein gewisses Verhältnis zum Leimstickstoff vorhanden ist, muß als rohes Phosphat betrachtet werden und ist für den Landwirt wertlos. Solche Mehle werden immer noch an den Markt gebracht, der Landwirt weiß aber jetzt auf Grund der Holdefleiß'schen Untersuchungen sich gegen eine solche Übervorteilung zu schützen.

Derartige Mehle sind aber sehr gut zu verwerten, wenn sie aufgeschlossen werden; wenn der Fabrikant durch Schwefelsäure die sämtliche Phosphorsäure löslich macht, so braucht dies der Leimstickstoff nicht mehr zu thun, das Produkt ist dann ein stickstoffhaltiges Superphosphat.

Das Knochenmehl war das erste Phosphat, welches, nach Liebig's Vorschlag mit Schwefelsäure zum Zwecke des Löslichmachens der Phosphorsäure, behandelt wurde.

So folgenreich dieser Vorschlag auch geworden ist, so ist er es doch mehr für andere, besonders die mineralischen, Phosphate geworden.

Das Knochenmehl tritt gegen diese, bezüglich des Aufschließens, sehr in den Hintergrund, denn leider hat es die schlechte Eigenschaft, mit Schwefelsäure gemischt, sehr schwer zu trocknen.

Diese Eigenschaft hat ihren Grund in der Bildung einer schmierigen Substanz, die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Leimsubstanz der Knochen entsteht.

Zur Erzielung eines schnell trocknenden Fabrikates sind viele Anstrengungen gemacht worden, doch meistens ohne Erfolg.

So suchte man früher das Trocknen der Mischung zu erleichtern, indem man demselben Sand, Braunkohlenasche und dergleichen wertlose, pulverförmige Stoffe zusetzte. Da aber der an und für sich schon schwache Stickstoffgehalt des Fabrikates dadurch auf ein Minimum herabgedrückt wurde, und da durch solche Zusätze dem Betruge Thür und Thor geöffnet wurde, so verschwand dieses Mittel bald wieder aus der Industrie.

Ein anderes, schon besseres Mittel, ist die Knochenkohle. Da Knochenkohle ein bedeutendes Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten besitzt, so kann sie mit Erfolg zum Trocknen aller leicht naß bleibenden Superphosphate verwandt werden; für Knochenmehl wendet man sie jedoch, ebenso wie den Sand 2c., nicht mehr an, weil die schwärzliche Färbung des Fabrikates die Landwirte zurückschreckte, und weil auch hierbei der Stickstoffgehalt sehr gedrückt wird.

Wenn man dieselbe trotzdem benutzen will, so verfahre man in folgender Weise:

Man mische zunächst die Knochenkohle mit derjenigen Menge Schwefelsäure, die zum Aufschließen derselben und des Knochenmehles zusammen nötig ist. Erst wenn die Zersetzung vollständig beendigt ist, mische man das Knochenmehl zu. Man hat dann den Vorteil, daß etwa ungelöst bleibendes Phosphat jedenfalls als Knochenmehl, also in leichter löslicher Form vorhanden ist.

Zur Erhöhung des Stickstoffgehaltes des Fabrikates kann man hierbei die beim Dämpfen der Knochen erhaltene schwache Leimbrühe, etwa auf den dritten Teil eingedampft, zusetzen, um jedoch dadurch nicht zu viel Wasser in die Mischung zu bringen, verwendet man dann nicht Kammersäure, sondern eine hochgrädigere Schwefelsäure.

In neuerer Zeit scheint es beliebter geworden zu sein, das Trocknen des aufgeschlossenen Knochenmehles dadurch zu erzwingen, daß man nicht vollständig aufschließt. Man wendet in manchen Fabriken nur $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Schwefelsäure an, die zum vollkommenen Aufschließen des Mehles nötig wäre.

Ich erwähne hier noch, daß auch ein geringer Zusatz von Salpetersäure (Chilisalpeter) das Trocknen des aufgeschlossenen Knochenmehles sehr befördert.

Die Berechnung der auf einen Centner Knochenmehl nötigen Menge Schwefelsäure geschieht nach vorausgegangener analytischer Untersuchung in derselben Weise, wie bei Knochenasche und dergl., wir brauchen daher diesen Punkt nicht weiter zu besprechen.

Verarbeitet man stark gedämpfte, also ausschließlich für Düngerzwecke bestimmte Knochen, so kann man eine bedeutende Ersparnis, nämlich die der gesamten Mahlkosten erzielen, wenn man, ohne vorheriges Trocknen, sogleich die frisch gedämpften Knochen aufschließt. Man mischt dieselben dann auf einem Kollergange mit der nötigen Menge Säure, bringt die Mischung auf Haufen und trocknet sie, nachdem sie einige Wochen gelegen hat.

Die Berechnung der zu verwendenden Schwefelsäure ist dabei allerdings etwas umständlich, da eine richtige Probenahme, also auch eine gute Analyse, nicht wohl ausführbar ist.

Das Verfahren hierfür, wie es sich in einer bedeutenden Berliner Düngerfabrik ausgebildet hat, ist etwa folgendes:

Man bestimmt von einer größeren Partie Knochen, z. B. von den Knochen, die die Schlächterei N. an einem bestimmten Tage der Woche regelmäßig liefert, wie viel Mehl sie pro Ctr. ergeben, indem man ungefähr 25 Ctr. derselben (genau gewogen) dämpft, trocknet und wägt. Dann nimmt man aus diesen getrockneten Knochen, nachdem sie noch im Kollergang zerkleinert worden sind, Probe, pulvert dieselbe möglichst fein, analysiert das so entstandene Mehl und berechnet sich die Schwefelsäure pro Ctr. der ungedämpften Knochen. Es möge z. B. eine bestimmte Sorte von Knochen 60 Proz. Mehl ergeben und man habe die für 1 Ctr. des Mehles nötige Kammersäure auf 64 Pfd. bestimmt, so braucht man auf jeden Centner der frischen Knochen 38,4 Pfd. der Säure. Um stets sicher zu gehen, muß man diese Bestimmung selbstverständlich von Zeit zu Zeit wiederholen.

Das Trocknen des aufgeschlossenen Mehles geschieht in der Sonnenwärme oder in denselben Trockenstuben, die auch für die gedämpften Knochen in Anwendung kommen. Da dasselbe dabei sehr klumpig wird, muß es schließlich noch unter Kollergängen zerkleinert werden und ist dann erst versandtfähig.

Aufgeschlossenes Knochenmehl mit stickstoffreichen Zusätzen.

Da das gedämpfte Knochenmehl meist nur 3—4 Proz. Stickstoff enthält, so kann man im aufgeschlossenen nur etwas über 2 Proz. finden. Dieser Gehalt aber ist, bei 15—17 Proz. löslicher Phosphorsäure, sehr gering und man bemüht sich daher vielfach, denselben durch Zusatz von tierischen Stoffen zu erhöhen.

Die erste Fabrik, welche mit größtem Erfolge in dieser Richtung vorging, war, meines Wissens, eine Berliner Fabrik, welche die gewaltigen Mengen tierischer Stoffe, die in einer Großstadt abfallen, der Landwirtschaft zuführt. In derselben werden die nassen gedämpften Knochen unter großen Kollergängen, wie oben beschrieben, mit Schwefelsäure von 50° Baumé, gleichzeitig unter Zusatz der stickstoffhaltigen Substanzen, gemischt.

Die stickstoffhaltigen Substanzen sind dieselben, die wir im II. Abschnitt (3. Klasse) kennen gelernt haben, doch ist hier ihre Behandlungsweise eine andere, da sie nicht wie dort als selbständige Düngestoffe auftreten.

1. Das Blut. Dasselbe wird, nachdem es, wie Seite 113 beschrieben, durch Kochhitze koaguliert worden, zugesetzt und zwar in solcher Menge, daß auf 25 Ctr. frischer Knochen 30 Ctr. frisches Blut kommen. Das dabei entstehende aufgeschlossene, stickstoffreiche Knochenmehl enthält dann, in getrocknetem Zustande, 4—5 Proz. Stickstoff auf 9—11 Proz. löslicher Phosphorsäure, während nur 0,5—1,0 Proz. Phosphorsäure unaufgeschlossen geblieben ist. Merkwürdigerweise nämlich trocknet aufgeschlossenes Knochenmehl mit Blutzusatz bedeutend leichter, als solches ohne diesen, und man ist daher in der Lage, das stickstoffreichere Produkt vollkommen aufgeschlossen herzustellen.

Wird ein höherer Stickstoffgehalt, also z. B. 5—6 Proz., verlangt, so kann man das Fehlende der getrockneten Ware beim Kollern leicht in Form von Blutmehl, Hornmehl, Ammoniaksalz und dergl. zusetzen.

2. Das Horn. Obgleich sich das noch nasse, gedämpfte Horn unter dem Kollergange leicht zermalmen läßt, so thut man doch besser, dasselbe stets nur als Mehl der fertigen Ware zuzusetzen, weil es sich beim Mischen mit Knochen nicht so fein verteilt, wie das Blut. Der mit dem Horne in seiner Grundsubstanz identische Wollstaub und demselben ähnliche Abfälle werden am besten wie Lederabfälle behandelt, da dieselben sich, weil sie zu voluminös sind, nur mit großen Unkosten dämpfen lassen.

3. Lederabfälle. Wir haben schon oben erwähnt, daß das aus (lohgarem) Leder bereitete Mehl zu den schlechtesten stickstoffhaltigen Düngemitteln zu zählen ist; man arbeitet daher mehr im Interesse der Landwirtschaft, wenn man solche Abfälle in folgender Weise verwertet:

Man bringt dieselben in einen großen Kessel von Blei, der vermittelst eines doppelten Bodens oder einer bleiernen Dampfschlange geheizt werden kann, übergießt sie mit einigen Ballons Schwefelsäure von 50—60° Bé und erhitzt bis fast zum Kochen. Das Leder löst sich in kurzer Zeit zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die man

durch einen etwa 15 cm über dem Boden des Kessels angebrachten Rohrstutzen abläßt und wie gewöhnliche Schwefelsäure zum Aufschließen von Knochen verwendet.

Gegenüber dem Dämpfen bietet diese Methode der Verarbeitung des Leders mehrere wesentliche Vorteile. Abgesehen davon, daß das Auflösen in Bezug auf Arbeitslohn und Dampfverbrauch wesentlich billiger ist, als das Dämpfen, so gewinnt hierbei der Fabrikant auch sämtlichen Stickstoff, der ihm sonst als Brühe verloren geht. Ein zweiter Punkt ist der, daß aller Sand, und davon enthalten Lederschnitzel reichliche Mengen, sich auf dem Boden des Kessels absetzt und daher das Fabrikat nicht verunreinigt; der dritte und wichtigste Punkt aber ist der, daß die Substanz des Leders, besonders die das Faulen tierischer Stoffe verhindernde Gerbsäure, zerstört wird.

4. Fleisch, Lungen, Lebern, verdorbene Fettgrieben und ähnliche Stoffe, werden wie Leder in Säure gelöst und ebenso weiter verarbeitet. Da diese Stoffe eine gewisse, oft sehr bedeutende Menge Fett enthalten, so sollte man sie überhaupt nicht anders behandeln. Besonders reichhaltig sind oft die Grieben, die beim Ausschmelzen des Talges im Digestor abfallen; ich habe häufig solche aus einer Berliner Talgschmelzerei in Händen gehabt, die bei ihrer analytischen Untersuchung nur höchst geringe Prozente an Fett zeigten.*) Wurden dieselben jedoch nach obiger Methode in Säure gelöst, so schied sich stets eine dicke Fettschicht ab, die oft 10 Proz. und mehr vom Gewichte der Grieben ausmachte. Bei näherer Untersuchung dieses Fettes fand ich, daß dasselbe rein saurer Natur und sehr fest war; es löste sich z. B., was Neutralfette bekanntlich nicht thun, in reiner Sodalösung unter Entwickelung von Kohlensäure zu Seife auf, es war, was man als rohe Stearinsäure bezeichnet. Die fetthaltige Substanz der Grieben fand ich später in einer weißen, seifenähnlichen Verbindung, die sehr unangenehm roch und stickstoffhaltig war, doch ist es mir nicht gelungen, dieselbe vollkommen rein auszulesen.

Jedenfalls aber befindet sich das Fett in den gedämpften Talggrieben in gebundenem, also in Äther unlöslichem Zustande, es muß also eine starke Zersetzung desselben beim Dämpfen vor sich gegangen sein, ob durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Substanz des Talges oder von kohlensaurem Kalke, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Das eben Gesagte muß übrigens jedem klar machen, was wir schon bei den Knochen besprachen, daß die Fettgewinnung durch Dämpfen in ihren Resultaten bedeutend hinter der durch Auskochen zurücksteht.

---

*) Äther löst Fette auf und dient daher im Laboratorium zur Extraktion und Bestimmung derselben.

Anschließend an die Besprechung der stickstoffhaltigen Zusätze will ich noch erwähnen, daß dieselben beim Aufschließen Säure konsumieren. Es geschieht dies nicht nur, wenn dieselben angefault sind, was wegen des dann vorhandenen kohlensauren Ammoniaks leicht erklärlich wäre, sondern auch bei Anwendung ganz frischer Stoffe. Einen Experimentalbeweis kann jeder selbst führen, indem er beispielsweise Ledermehl mit etwa 13 Proz. seines Gewichtes 50er Säure befeuchtet und an eine warme Stelle hinlegt; dasselbe wird staubtrocken werden.

Die verbrauchte Säure bestimmte ich bei den verschiedenen in Frage kommenden Stoffen nach derselben Methode, die ich S. 81 für Mejillones-Guano beschrieben habe. Die Substanz wird mit überschüssiger Säure gelinde erwärmt, unter Zusatz einiger Tropfen säurefreier Superphosphatlösung gelöst, soweit sie löslich ist und nach geschehener Filtration mit Kalilauge titriert.

Über die Wirkungsweise des gewöhnlichen und des stickstoffreichen aufgeschlossenen Knochenmehles, gegenüber der des gedämpften im Boden, ist wenig mehr zu sagen. Das Verhältnis ist ein ähnliches, wie zwischen aufgeschlossenem und rohem Peru-Guano: Wenn auch die Phosphorsäure des gedämpften Knochenmehles in faulender Leimsubstanz löslich ist, so muß doch die Auflösung der aufgeschlossenen Phosphorsäure entschieden rascher und jedenfalls vollständiger und sicherer vor sich gehen.

Die feine Zerteilung ist bei diesem nicht so unbedingt nötig, wie beim gedämpften Knochenmehle.

Als Anhang zu den Knochenpräparaten erwähnen wir noch einige Düngerarten, die ihnen zwar ähnlich sind, jedoch bis jetzt noch nicht in den Massen in den Handel kommen, wie erstere, nämlich die verschiedenen Arten des Fischmehles (Fischguanos), das Fleischmehl und den Granat-Guano.

Der Fischguano, oder besser das Fischmehl, wird in Neufundland, auf Inseln an der norwegischen Küste, sowie auch in einigen Fabriken an der deutschen Küste aus den nicht zur menschlichen Nahrung tauglichen Abfällen der Seefischerei bereitet. Die bekanntesten Fabriken dieses Düngers befinden sich auf den Lofoten, einer Inselgruppe an der norwegischen Küste, nördlich der Stadt Bergen. Das Rohmaterial liefern die dort in großer Menge gefangenen Dorsche, deren Seitenteile, an der Luft getrocknet, als „Stockfisch" in den Handel kommen, während die Köpfe, Rückgrate und Eingeweideteile in die Düngerfabrik wandern.

Die Methode der Verarbeitung war früher eine sehr rohe, so daß sich anfangs das Fabrikat nur sehr langsam und schwer in der Landwirtschaft einbürgern konnte. Durch die Konkurrenz wurden jedoch die Unternehmer bald gezwungen, auf bessere Entfettung und sorgfältigere

Mahlung ihrer Ware zu sehen. Das in den in neuerer Zeit angelegten Fabriken produzierte Fischmehl ist schon dem gedämpften Knochenmehle sehr ähnlich, wenn es sich auch noch nicht ganz in dem feinpulverigen Zustande befindet wie dieses.

Im wesentlichen ist das jetzt übliche Verfahren dasselbe wie das der Herstellung von Knochenmehl. Die Fischabfälle werden gedämpft, getrocknet und gemahlen.

Das Dämpfen ist, nach Dr. P. Wagner, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. In dem gewöhnlichen S. 116 beschriebenen Digestor legen sich die Massen nämlich so dicht auf einander, daß der Dampf nicht bis in das Innere derselben eindringen kann; dieselben werden daher an den äußeren Stellen zu stark gedämpft, also zu sehr entleimt, bleiben dagegen im Innern roh. Um diesem Übelstande zu begegnen, hat die Maschinenfabrik von M. Friedrich in Plagwitz bei Leipzig einen liegenden Digestor konstruiert, der aus einem inneren, durchlöcherten, drehbaren und einem äußeren festliegenden Zylinder besteht. Den inneren Zylinder füllt man mit der zu dämpfenden Masse, läßt in den äußeren Dampf eintreten und setzt dann ersteren in rotierende Bewegung. Dadurch werden die Massen fortwährend umgerührt und bieten daher dem Dampfe immer neue Berührungsflächen.

Auch das Trocknen der Fische ist nicht leicht, da dieselben nach dem Dämpfen eine sehr große Menge Wasser enthalten; dieselben werden daher vor dem eigentlichen Trocknen, welches in Trockenstuben geschieht, in hydraulischen Pressen oder vermittelst Zentrifugen entwässert (Dr. P. Wagner), wobei man ein fetthaltiges Wasser erhält, aus dem sich etwas Thran abscheidet.

Die Mahlung der getrockneten Massen geschieht in derselben Weise wie die der Knochen.

In einem Fischmehle aus Norwegen fand ich:

Phosphorsäure	13,00	Proz.
Stickstoff	7,61	„
Kohlensauren Kalk . . .	1,58	„

Analysen von der Versuchsstation Halle ergaben im Durchschnitt 8,31 Proz. Stickstoff und 13,57 Proz. Phosphorsäure. Das Fischmehl wird seit einigen Jahren auch aufgeschlossen.

Auch aus den Abfällen der Walfischfängerei wird Düngermehl bereitet, welches dem sonstigen Fischmehle ähnlich ist. Nach Stoeckhardt enthält das Walfischfleisch:

im rohen Zustande . . .	4,80	Proz.	Stickstoff
im getrockneten Zustande .	8,68	„	„
getrocknet und entfettet . .	14,6	„	„

die Walfischknochen:

3,51	Proz.	Stickstoff
23,66	„	Phosphorsäure.

Ein Verfahren zur Bereitung von Fischguano hat kürzlich Weigelt bekannt gemacht. Er pökelt die Fischabfälle mit 5—10 Proz. Kalisalzen ein, trocknet sie an der Luft und vermahlt sie dann. Das so erzeugte Mehl enthält nach ihm

8—10 Proz. Stickstoff
8—10 „ Kali
5—6 „ Phosphorsäure.

Der Granatguano ist dem Fischguano sehr ähnlich. Granaten oder Garnelen sind kleine Krebse, die an der Küste der Nordsee in großen Mengen gefangen und verspeist werden. Dieselben werden im Oldenburgischen durch Dämpfen, Pressen, Rösten auf heißen Platten und Mahlen wie der Fischguano in ein hellgelbes, mit gröberen Schalenresten vermischtes Mehl verwandelt.

Der Granatguano enthält im Durchschnitt:

8,2 Proz. Stickstoff
3,0 „ Phosphorsäure.

Es ist nicht zu leugnen, daß die eben besprochenen Düngemittel eine bedeutende Zukunft haben, besonders nachdem die Methoden ihrer Herstellung so wesentlich vervollkommnet worden sind, wie dies in den letzten Jahren geschehen ist.

Das Meer ist ja ein Reservoir, in welchem sich alle im Wasser der Flüsse aufgelösten oder suspendierten Pflanzennährstoffe ansammeln; von diesen aber ernähren sich die Meerespflanzen und von diesen wieder Seetiere, so daß dasselbe eine unerschöpfliche Fundgrube stickstoff- und phosphorsäurereicher Tiersubstanzen bildet.

Das Fleischmehl des Handels ist ein Gemisch von Fleisch- und Knochenmehl, wie es aus den Abfällen der Fleischextraktfabrikation in Südamerika, sowie aus den Produkten der Abdeckereien (Tierkadaver) durch Dämpfen, Trocknen und Mahlen gewonnen wird. Die größte Masse desselben kommt unter dem Namen Fray-Bentos-Guano auf den Markt und enthält alsdann 6,5—7,5 Proz. Stickstoff und 17,18—11,14 Proz. Phosphorsäure. Das in Deutschland (Leipzig) fabrizierte Fleischmehl enthält 7—8 Proz. Stickstoff und 8—10 Proz. Phosphorsäure. Auch das Fleischmehl wird neuerdings aufgeschlossen.

Der landwirtschaftliche Wert der eben behandelten Düngemittel ist nach denselben Grundsätzen zu beurteilen, welche Holdefleiß für das Knochenmehl aufgestellt hat. Im rohen Zustande wirken sie langsamer wie das Knochenmehl, da sie den größten Teil ihres Stickstoffes nicht in Form von Leim-, sondern von Fleischsubstanz und außerdem

viel Fett enthalten. Streut man dieselben im Herbste aus, so zersetzen sie sich bis zum Frühjahre so weit, daß sie eine gute Wirkung zeigen, vorausgesetzt, daß sie nicht allzutief untergepflügt worden sind.

Die aufgeschlossenen Fisch- und Fleischmehle haben denselben Wert und dieselbe Wirkung, wie aufgeschlossenes Knochenmehl mit gleichem Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt. Die Verwendung dieser Dünger in aufgeschlossenem Zustande dürfte überhaupt rationeller sein, wie die der rohen.

3. Ammoniakalische Superphosphate.

Mit dem Namen ammoniakalische Superphosphate oder Ammoniak-Superphosphate bezeichnet man Gemische von Ammoniaksalz mit Superphosphat, die sich seit einer Reihe von Jahren ein bedeutendes Absatzgebiet erobert haben.

Die Darstellung dieser Fabrikate ist sehr einfach: sie besteht in einem möglichst sorgfältigen Mischen der beiden Grundstoffe mittelst Schaufel und Standsieb, oder besser noch dadurch, daß man dieselben zusammen durch den Desintegrator gehen läßt.

Der Gehalt der verschiedenen Fabrikate an Stickstoff und Phosphorsäure ist sehr verschieden, doch dürfte es wohl an der Zeit sein, daß sich auch bei dieser Ware feste Typen bilden.

Es sind gewöhnlich drei Sorten, die in den Preislisten verzeichnet, nämlich:

Nr.	I	mit	9—10	Proz.	Stickstoff	u.	9—10	Proz.	lösl. Phosphorsäure.
„	II	„	5—6	„	„	„	12—13	„	„ „
„	III	„	3—4	„	„	„	14—15	„	„ „

Es wäre, wie gesagt, wünschenswert, und zwar der Sicherheit des Handels wegen, wenn diese Typen allgemein eingeführt würden. Da dieselben jedoch nur aus hochprozentigen Superphosphaten bereitet werden können, weil sonst der garantierte Gehalt an Phosphorsäure nicht erreicht werden kann, und da es den Fabrikanten wünschenswert sein muß, auch die geringeren Superphosphate in Form von ammoniakalischen Superphosphaten verkaufen zu können, so würde ich noch eine Nr. IV mit 3—4 Proz. Stickstoff und 10—11 Proz. Phosphorsäure hinzufügen.

Beim Ankaufe der Ammoniak-Superphosphate hat man auf dieselben Eigenschaften zu achten, wie beim Ankauf der einzelnen Gemengteile, d. h. das zu denselben verwandte Ammoniaksalz darf nicht mit schädlichen Substanzen behaftet sein und das Superphosphat darf nicht zurückgehen, wenn nicht letzteres ausdrücklich gestattet ist. Speziell aber bei diesen Düngemitteln hat man auf eine äußerst gleichmäßige

Mischung zu sehen. Es kommen oft Fabrikate in den Handel, aus denen man große Ammoniak-Salzkrystalle oder Klumpen von solchem Salze in Menge auslesen kann. Abgesehen davon, daß man von einer derartig ungleichmäßigen Masse keine genügende Durchschnittsprobe entnehmen kann, daß also dem Käufer mehr oder weniger die Kontrolle über die Qualität der Ware entzogen wird, kann es auch letzterem durchaus nicht gleichgültig sein, ob er den Stickstoff auf einzelne Stellen seines Ackers wirft oder denselben über den ganzen Acker verbreitet.

Es wird auch öfter versucht, Mischungen von Chilisalpeter und Superphosphaten, sog. Salpeter-Superphosphate, oder gar von Kalisalzen und Superphosphaten in den Handel zu bringen. Ich rate aber jedem Landwirte von dem Ankaufe solcher Dünger ab. Bei den Kali-Superphosphaten z. B. ist es, wie wir später sehen werden, durchaus nicht gleichgiltig, welche Sorte von Kalisalzen der Fabrikant für seine Mischung genommen hat, sodaß der Landwirt leicht zu Fehlgriffen verleitet werden kann; die Salpeter-Superphosphate aber bieten dem Analytiker bei der Bestimmung des Stickstoffes so große Schwierigkeiten, die Analyse ist eine so umständliche, daß die Qualitätskontrolle nur schwer durchführbar ist, außerdem aber ist durch neuere Versuche mit Sicherheit nachgewiesen, daß dieselben beim Lagern durch Verflüchtigung der Salpetersäure sehr rasch an Gehalt verlieren.

Über die Verwendung der Ammoniak-Superphosphate ist dem früher über Ammoniaksalz und über Superphosphate gesagten nichts hinzuzufügen.

Tabelle über den Gehalt der stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Dünger.

Es enthält ein Ctr.	un- lösliche Phosphorsäure Pfd.	boden- lösliche Phosphorsäure Pfd.	wasser- lösliche Phosphorsäure Pfd.	Stickstoff Ammoniak-Stickstoff Pfd.	Stickstoff tierischen Stickstoff Pfd.
getrocknet. gem. Peru-Guano 4|20	20		—	4	
" " " " 7|14	14		—	7	
aufgeschlossener Peru-Guano	—	—	10	4—7	
Ichaboë-Guano	17,6		—	—	14,4
Fledermaus-Guano von Sardinien	16,1		—	—	2,25
" " aus Ungarn	11,64		—	—	1,88
" " " Egypten	—	7,18	—	—	37,00
" " " Eboli	5,7	5,2	—	—	2,996
gedämpftes Knochenmehl	19—26,5		—	—	2,5—4,8
aufgeschlossenes Knochenmehl	—	—	ca. 17	—	ca. 2,5
Berliner aufgeschloss. stickstoffreiches Knochenmehl I	—	—	9,5	—	4,5
do. II	—	—	8,5	—	5,5
Fischguano	13,57		—	—	8,31
Fleischmehl	12,46		—	—	6,54
Granatguano	3,0		—	—	8,2
Ammoniakal. Superphosphat I	—		9,5	9,5	—
" " II	—		12,5	5,5	—
" " III	—		14,5	3,5	—
" " IV	—		10,5	3,5	—

IV. Abschnitt.

Die Kalisalze.

Das Vorkommen von Kaliverbindungen in den Pflanzen wurde schon in der Einleitung hervorgehoben; die Asche derselben besteht oft zum größten Teil aus kohlensaurem Kali, dessen laugenartiger Geschmack und dessen auflösenden, daher reinigenden Eigenschaften dasselbe schon früh bekannt machen mußten. In der That kannten die ältesten Völker diesen Stoff und verwandten ihn in ihrem Haushalte und in ihrer Industrie. Schon Aristoteles beschreibt ein Verfahren zur Herstellung desselben, welches im wesentlichen identisch mit dem ist, nach welchem heute noch die unreine Verbindung, die sogenannte Pottasche, aus Holz und anderen Pflanzenteilen fabriziert wird.

Es liegt außerhalb des Zieles unseres Büchleins, die Methoden der Fabrikation von Pottasche genauer zu beschreiben, weil dieser Stoff seines hohen Preises wegen vorläufig nicht die geringste Aussicht hat, jemals zur Düngung Verwendung zu finden, so trefflich er sich aus anderen Gründen hierzu eignen würde.

Da jedoch diese Industrie aufs engste mit der Agrikultur zusammenhängt, weil ja das Rohmaterial derselben schließlich dem Ackerbau entnommen ist, so wollen wir sie wenigstens im allgemeinen in in unsere Betrachtung hineinziehen.

Man gewinnt Pottasche, indem man Pflanzenaschen mit Wasser auslaugt, die Lauge unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln verdampft und das schließlich zurückbleibende Salz kalciniert.

Da der Aschengehalt der Pflanzen an und für sich gering ist (s. Tabelle S. 4) und da das kohlensaure Kali nur einen Teil dieser

Asche ausmacht, so kann die Ausbeute an Pottasche stets nur eine sehr unbedeutende sein.

Nach Kerls Angaben*) erhält man aus 1000 Teilen folgender Pflanzen:

Fichtenholz	0,45	Teile	Pottasche
Pappelholz	0,75	"	"
Buchenholz	1,45	"	"
Eichenholz	1,53	"	"
Weidenholz	2,85	"	"
Ulmenholz	3,90	"	"
Weizenstroh	3,90	"	"
Disteln	5,00	"	"
Weinreben	5,50	"	"
Gerstenstroh	5,80	"	"
Farnkraut	6,26	"	"
Binsen	7,22	"	"
Maisstengeln . . .	17,50	"	"
Sonnenblumenstengeln	20,00	"	"
Wucherblumen . . .	25,00	"	"
Brennnesseln . . .	25,03	"	"
Wickenkraut	27,50	"	"
Wermutkraut . .	73,00	"	"
Erdrauchkraut . .	79,00	"	"

Es würde daher ein wirtschaftliches Unding sein, wollte man in Gegenden, wo man Holz als solches verwerten kann, dasselbe behufs Fabrikation von Pottasche verbrennen, und man findet daher diese Industrie jetzt nur noch in Gegenden, die vom Weltverkehre noch unberührt sind, oder in denen große Waldungen ausgerottet werden, um dem Getreidebaue Platz zu machen; es sind dies heute noch das innere Rußland, Illyrien, Siebenbürgen, das Innere Amerikas 2c.; daß es in wenigen Jahren noch eben so ist, ist wenig wahrscheinlich. Jede neue Eisenbahnlinie, ja jeder einigermaßen gute Landweg wird dieser Industrie ein Stück Terrain entziehen, bis sie schließlich zu den Antiquitäten gelegt werden wird.

In obiger Ausbeutetabelle finden wir einige Pflanzen, wie Wermut, Erdrauch 2c., die einen verhältnismäßig hohen Ertrag an Pottasche ergeben, und man hat daher schon vorgeschlagen, dieselben zur Gewinnung dieses Salzes anzubauen.

Den Wert dieses Vorschlags kann man beurteilen, wenn man bedenkt, daß das Erdrauchkraut seinen Kaligehalt unzweifelhaft dem Boden entnimmt, es wird denselben daher nach kürzerer oder längerer

*) Encyklopäd. Handbuch 2c.

Zeit mit Sicherheit aussaugen, also unfruchtbar machen, wenn man nicht für genügenden Ersatz durch Kalidüngung sorgt. Der Anbau von Pottaschepflanzen würde daher schließlich darauf hinauslaufen, daß man Kalisalze, z. B. Chlorkalium, dem Boden zuführt und dieses mit Hülfe der Pflanze in kohlensaures Kali verwandelt. Da man jedoch durch den Umweg der Herstellung von schwefelsaurem Kali und Schmelzen desselben mit Kalk nnd Kohle zu demselben Ziele gelangt, und da man die hierfür nötige Fabrikanlage auch bei Verarbeitung von Pflanzen braucht, so wird dieses Verfahren wohl kaum in die Wirklichkeit übertragen werden.

Anders verhält es sich mit der Benutzung kalihaltiger Fabrikabfälle, wie die Rückstände aus Melassebrennereien (Melasseschlempe), Wollschweiß und dergl. Bei diesen kann unter Umständen die Verarbeitung auf Pottasche rationell sein, aber auch nur dann, wenn der Landwirt, dessen Äckern das in diesen Rohmaterialien enthaltene Kali entnommen ist, dasselbe in Form von Kalisalzen der Wirtschaft wieder zuführt. Wir werden auf diesen Gegenstand am Schlusse dieses Abschnittes wieder zurückkommen.

Lange Zeit hindurch waren die Pflanzen allerdings die einzige Quelle der Kalisalze; da dieselbe aber, wie wir schon sahen, sehr spärlich fließt, so konnte früher der Bedarf an denselben, der dabei damals größer war, als jetzt, weil man noch nicht verstand Soda, die jetzt in den meisten Gewerben an Stelle der Pottasche getreten ist, künstlich zu bereiten, kaum gedeckt werden.

Erst die Erfindung Leblancs, der aus Kochsalz Soda erzeugte, entlastete Ende vorigen Jahrhunderts den Kulturboden, d. h. die Landwirtschaft zum größten Teile von dem kaum berechenbaren Tribute, den sie jahraus jahrein an die Industrie — in Form von Kali — abgeben mußte.

Doch denselben ganz aufzuheben gelang noch nicht, es blieb immer eine Reihe von Gewerben, wie die Glasbereitung, denen es unmöglich war, kohlensaures Kali durch das entsprechende Natriumsalz zu ersetzen.

Es waren daher sicherlich verdienstliche Bestrebungen, wenn einzelne Chemiker Versuche und Vorschläge machten, das in manchen unlöslichen und schwer zersetzbaren Mineralien in reichlicher Menge vorhandene Kali löslich, also für die Industrie verwertbar zu machen. Unter diesen Mineralien sind besonders der Kalifeldspat mit 16,59 Proz. Kali und die zum Teile aus ihm bestehenden Gebirgsarten, Granit, Porphyr 2c. hervorzuheben.

Fuchs zeigte zuerst, daß derselbe als feines Pulver mit Aetzkalk geglüht sich derartig zersetzt, daß sein Kaligehalt als Aetzkali auflöslich wird.

Auf diese Beobachtung gründete sich später ein Verfahren der Pottaschefabrikation, welches alle Aussicht hatte, eine bedeutende Rolle in der Industrie zu spielen. Seit aber die so überaus mächtigen Staßfurter Kalisalzlager entdeckt und ausgebeutet wurden, ist dasselbe zwecklos geworden. Es hat jetzt nur noch historisches Interesse. Jetzt wird schon seit Jahren Pottasche, oder besser gesagt, kohlensaures Kali (weil man mit Pottasche das unreinere Produkt bezeichnet) in bedeutenden Mengen nach dem von Leblanc für Soda erfundenen Verfahren in großen Fabriken hergestellt. Das Rohmaterial für dieselbe ist schwefelsaures Kali, welches in letzter Reihe aus den Produkten der Kalisalzbergwerke herstammt.

Das Staßfurter Lager enthält die Kalisalze in leicht löslichen Verbindungen und in solchen Mengen, daß es für unberechenbare Zeiten den Konsum der Industrie zu decken imstande ist. Die letztere hat jetzt nicht mehr nötig, bezüglich ihres Kalibedarfs eine Anleihe bei der Landwirtschaft zu machen, und diese ist sogar in den Stand gesetzt, alles, was ihr im Laufe von Jahrtausenden an diesem Stoffe entzogen worden ist, zurückzunehmen.

Veranlaßt durch die geognostischen Verhältnisse der Staßfurter Gegend und durch den Umstand, daß die Salinen des preußischen Staates kaum drei Viertel des für denselben nötigen Speisesalzes liefern konnten, setzte man am 3. April 1839 in genanntem Orte das erste Bohrloch an, in der Absicht, eine gute, siedewürdige Kochsalzsole, oder besser noch Steinsalz aufzusuchen. Im Juni 1843 zeigte sich das erste Salz und im Jahre 1851 hatte man schon ein Salzlager von 325 m durchbohrt, ohne das Liegende desselben angetroffen zu haben. Das Bohrloch hatte damals eine Tiefe von 581 m.

Die erste Sole, welche man 1843 erbohrte, hatte ein spez. Gewicht von 1,205, man konnte sie also für gesättigt halten und erwartete daher einen Kochsalzgehalt von 27 Proz. Bei der chemischen Untersuchung derselben ergaben sich aber nur 16 Proz., bei einem Gehalte von etwa 13 Proz. Chlormagnesium, sie war daher nicht für den Salinenbetrieb brauchbar. Je tiefer man in das Salz eindrang, desto größer wurde das spezifische Gewicht der Sole, sodaß dasselbe bei 425 m schon 1,3 betrug. Die Analyse dieser letzteren ergab:

schwefelsaure Magnesia	4,01	Proz.
Chlormagnesium . .	19,43	„
Chlorkalium	2,24	„
Kochsalz aber nur .	5,62	„
im ganzen	31,29	Proz. feste Salze.

Es war dies eine schlimme Enttäuschung, die leicht hätte die Einstellung der Bohrversuche zur Folge haben können, doch vermutete Professor Marchand in Leipzig schon 1848, daß das Steinsalzlager

an sich rein sei und daß die Magnesiasalze der Sole aus den darüber liegenden Schichten herstammen müsse.

Es wurde infolgedessen, auf gutes Glück hin, am 4. Dezember 1851 der erste Schacht „von der Heydt" und am 31. Januar 1852 der zweite „von Manteuffel" angehauen. Im Jahre 1856 erreichte man die Abbausohle in einer Tiefe von 333,5 m.

Wenig entfernt von den preußischen Schächten eröffnete im Jahre 1858 auf ihrem Gebiete die anhaltische Regierung ebenfalls zwei Steinsalzschächte, obgleich der Bedarf des Ländchens jährlich kaum 30000 Centner Salz betrug.

Nach Abteufung dieser Schächte erwies sich auch hier die Vermutung Marchands als richtig, man fand wirklich ein Lager sehr reinen Steinsalzes von mehr als 300 m Mächtigkeit. Nach einigen Jahren aber schon stellte sich heraus, daß letzteres bei weitem nicht den größten Wert des Bergwerkes ausmachte. Man fand nämlich bald, daß die das Steinsalzflötz überdeckenden Salze, aus denen der Magnesiagehalt der Bohrsolen herrührte und welche ein mächtiges Lager bilden, bedeutende Mengen Chlorkalium enthielten. Anfangs waren dieselben allerdings eine lästige Zugabe zu dem reichen Steinsalzfunde, weil man nicht wußte, was man mit denselben anfangen sollte und sie daher abräumen und über die Halde stürzen mußte (Abraumsalze). Bald jedoch erkannte man ihren Wert, und von da an wurde Staßfurt zu dem bedeutenden Industrieorte, der es jetzt ist.

Auch in Kalusz in Galizien wurde 1854 eine Kalisalzschicht entdeckt, die sich dadurch vorteilhaft von dem Staßfurter Lager unterschied, daß sie keine Magnesiasalze, sondern reines Chlorkalium mit etwas Kochsalz enthielt, wenn auch die Ablagerungen nicht eine solche Mächtigkeit hatten, wie dort.

Das Chlorkalium fand sich daselbst in oft sehr umfangreichen Nestern, eingebettet in Salzthon, das sog. Haselgebirge, und bestand aus dichten Massen, häufig große Sylvinkrystalle (s. diesen) von oft 5—6 cm Seitenkante einschließend.

Die Ausbeutung des Lagers wurde 1869 von den Herren Margulies und Tschermak in Angriff genommen, doch gingen die Fabriken Mitte der siebziger Jahre wieder ein, da die Rohsalze nur noch etwa 1 Proz. Chlorkalium enthielten. Jetzt ist dort nur noch ein Lager von Kainit (s. diesen) im Betriebe, welches bedeutend mächtiger ist, wie die bei Staßfurt aufgefundenen.

Im Jahre 1870 wurde ein weiteres Kalisalzlager von dem Bergwerksbesitzer Grafen Douglas in der Nähe von Westeregeln etwa drei Meilen nordwestlich von Staßfurt, angebohrt und bald darauf in Angriff genommen. Der dort gefundene Carnallit, welchen Graf Douglas in einer bedeutenden, unmittelbar über dem Förderschachte angelegten Fabrik selbst auf Chlorkalium verarbeitete, zeichnet sich durch große

Reinheit aus. Dasselbe ist vor längerer Zeit an eine Aktien-Gesellschaft „Alkaliwerke Westeregeln" verkauft worden, welche dasselbe in großartiger Weise ausbeutet.

Das vierte im weiteren Umkreise von Staßfurt angelegte Kalisalzwerk ist das von Neu-Staßfurt, welches gewerkschaftlich betrieben wird. Dasselbe hat für den Landwirt besonders seines sehr guten Kainitlagers wegen Interesse. Der Carnallit, das Rohmaterial für die reineren Kalisalze, kommt daselbst so verunreinigt vor, daß er, nach einigen wenig erfolgreichen Versuchen, nur noch von einigen, besonders günstig belegenen Fabriken verarbeitet wird.

In Staßfurt selbst wird seit längeren Jahren der Schacht „Ludwig II.", der seiner Zeit verlassen worden war, von einer Gewerkschaft auf Carnallit wieder flott betrieben.

Außer diesen Werken werden in weiterer Entfernung von Staßfurt noch betrieben: die Kaliwerke in Aschersleben, in Vienenburg a. H., in Thiederhall zu Thiede in Braunschweig, die deutschen Solvaywerke in Bernburg und der Schacht Wilhelmshall bei Anderbeck in der Nähe von Halberstadt. Erbohrt wurden außerdem Kalisalzflötze bei Lüneburg, bei Lübtheen und Jessenitz in Mecklenburg, zu Altmirsleben in der Altmark und in Mago im nördlichen Pendschab. In Sondershausen fand man bisher nur sog. Hartsalz.

Auf die Lagerungsverhältnisse der Salze in Staßfurt und den übrigen angeführten Werken einzugehen, würde hier zu weit führen, wer sich spezieller dafür interessiert, möge die betreffende Litteratur nachlesen.*) Da es jedoch für das Verständnis der unten zu beschreibenden Fabrikationsmethoden unbedingt nötig ist, die Mineralien zu kennen, aus denen das kalihaltige Rohsalz sich zusammensetzt, so sehen wir uns veranlaßt, diese vorab zu besprechen:

1. Der Carnallit. Derselbe bildet die Hauptmasse des Kalirohsalzes. Er ist im reinsten Zustande wasserhell, oft irisierend, doch findet er sich meist durch Flitter von kristallisiertem Eisenoxyd rot bis rotbraun gefärbt. Sein Bruch ist muschelig, sein spez. Gewicht 1,65.

Deutlich kristallisiert kommt er sehr selten vor; ich hatte bisher nur ein einziges Mal Gelegenheit, einen ausgebildeten Kristall desselben (von etwa $1^1/_2$ cm Länge) zu sehen, der an einem Ende auf gewöhnlichen Carnallit aufgewachsen war und in seiner Form den künstlich in der Fabrik bereiteten Kristallen (s. unten) entsprach. Man findet jedoch in den Schächten vielfach sekundär gebildete, d. h. durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Chlorkalium und Chlor-

*) F. Bischoff, die Steinsalzwerke bei Staßfurt, Kerl, Encyklopäd. Handbuch der techn. Chemie, C. Ochsenius, Salzlager, Precht, die Staßfurter Kalisalze, Maercker, die Kalidüngung.

magnesium entstandene, Kristalle, die aber meist in etwas anderer Weise ausgebildet sind.

Der Carnallit kristallisiert im rhombischen Systeme und zwar sind die Basiswinkel 120° und 60° (Figur 17), so daß sich die Axen a : b verhalten wie $1 : \sqrt{3}$. Auf die Seiten dieses Rhombus setzen sich eine Reihe von verschieden steilen Oktaëderflächen (a_1, a_2, a_3, . . .) auf.

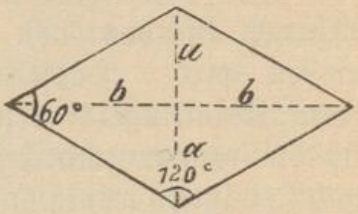


Fig. 17.

Fast stets, nämlich bei künstlich gebildetem Carnallit und bei dem oben erwähnten, von mir gefundenen Kristalle, findet sich noch die Endfläche P sehr stark ausgebildet, so daß tafelförmige Gebilde entstehen, wie etwa Figur 18.

Die Oktaëderkanten sind meist durch eine Reihe von Flächen abgestumpft, die in ihren Neigungswinkeln mit denen der Oktaëderflächen korrespondieren. Sie sind daher auf die Endpunkte der einen Axe aufgesetzt und der anderen Basisaxe parallel (Macrodoma und Brachydoma). In Figur 19 ist ein Kristall abgebildet, in dem das Brachydoma (b_1, b_2, b_3. . .) sich zeigt.

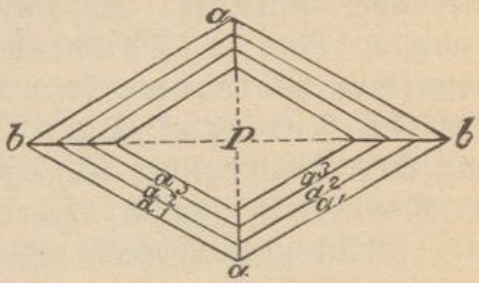


Fig. 18.

Die in den Schächten sekundär gebildeten Kristalle sind selten tafelförmig, sondern mehr oktaëdrisch (kugelförmig) ausgebildet. Die Endfläche P fehlt an denselben oft ganz. Man findet öfters große Massen von Carnallitkristallen, die durch Druck so in einander gepreßt sind, daß die Flächen konkav erscheinen, die Kristallform ist an denselben jedoch noch deutlich zu erkennen.

Der Carnallit enthält in 100 Teilen:

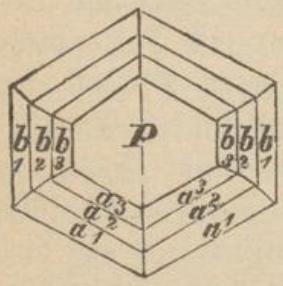


Fig. 19.

		nach Rose	nach v. Oesten	nach Schwert
Chlorkalium . . .		24,27	24,27	27,41
Chlormagnesium .		31,46	30,51	36,03
Chlorcalcium	als	2,62	3,01	—
Kochsalz . .	Verun-	5,10	4,55	0,23
Schwefels. Kalk	reini-	0,84	1,26	1,14
Eisenoxyd .	gungen	0,14	0,14	—
Wasser		35,57	36,26	36,33

woraus sich die Formel $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$ ergiebt.

Das bergmännisch geförderte Mineral ist wesentlich unreiner; es enthält nach Maercker:

Chlorkalium	15,5	Proz.
Chlormagnesium . . .	21,5	„
Schwefels. Magnesia . .	12,1	„
Kochsalz (Chlornatrium) .	22,4	„
Gips	1,9	„
Unlösliches	0,5	„
Wasser	26,1	„

Sein Kaligehalt*) beträgt 9,82 Proz.

Mit Wasser zersetzt sich der Carnallit in Chlorkalium und sich auflösendes Chlormagnesium. Er kann daher nicht aus Wasser umkristallisiert werden. Aus heißen Chlorkaliumlösungen, die einen Überschuß von Chlormagnesium enthalten, schießt er in ziemlich regelmäßig ausgebildeten Kristallen, die meist in der Richtung der Axe b zu Zapfen vereinigt sind, an.

2. Der Sylvin ist ein natürlich gebildetes Zersetzungsprodukt des vorigen und besteht im wesentlichen aus reinem Chlorkalium. Er ist daher, abgesehen von beigemengtem Kochsalze, nach der Formel KCl zusammengesetzt und enthält im reinsten Zustande

47,58 Proz. Chlor und
52,42 „ Kalium.

Er ist meist farblos, selten rötlich bis braun gefärbt, glasglänzend, etwas perlmutterartig schimmernd, im ganzen dem Steinsalze sehr ähnlich und wie dieses regulär, in Würfeln mit Oktaëderflächen, kristallisierend. Bruch eckig, spez. Gew. 2,025. Das in Kalusz sich findende Kalisalz besteht hauptsächlich aus Sylvin und zwar kommt derselbe dort, wie man das sonst nur bei Steinsalz bemerkt, blau gefärbt vor, doch soll, nach anderen, die blaue Farbe desselben von eingesprengtem blauen Steinsalze herrühren.

Der bergmännisch geförderte Sylvin, auch Sylvinit und Hartsalz genannt, ist vorzugsweise mit Kochsalz verunreinigt. Er enthält nach Maercker:

Chlorkalium	30,55	Proz.
Chlornatrium	46,05	„
Chlormagnesium	2,54	„
Schwefelsaures Kali	6,97	„
Schwefelsaure Magnesia . . .	4,80	„
Gips	1,80	„
Wasser und Unlösliches . . .	7,29	„

Der Kaligehalt*) beträgt 23,04 Proz.

*) Obgleich Chlorkalium eigentlich kein Kali (K_2O) enthält, sondern nur aus Chlor und Kalium besteht, behalten wir, wie Maercker, diese Bezeichnung bei, um die Kalisalze in ihrem Gehalte unter sich vergleichen zu können.

3. Der Kainit findet sich im anhaltischen Schachte zu Leopoldshall, sowie in Neu-Staßfurt in größeren Massen, selten im preußischen. In Kalusz fand man eine Schicht dieses Minerals in sehr reinem Zustande von mehr als 25 Meter Mächtigkeit. Er ist farblos, gelblich, rötlich bis fast schwarz und im Vergleiche zu den übrigen hier zu besprechenden Mineralien sehr hart. Sein spezifisches Gewicht ist 2,131, sein Bruch splitterig, kristallinisch, sehr selten in wirklichen Kristallen.

Er besteht nach Reichhardt in 100 Teilen aus

		oder		
Kali	17,37	Schwefels. Kali	32,12	54,99
Natron	5,90	Schwefels. Magnesia	22,87	
Magnesia	14,76	Chlormagnesium	16,95	
Schwefelsäure (SO_3)	30,00	Wasser	17,37	
Chlor	18,56	Kochsalz als Verunreinigung	9,70	
Unlösliches	0,22	Unlösliches	0,22	
	86,81			
ab Sauerstoff für Chlor	4,18			
	82,63			
Wasser	17,37			
	100,00			

Die Formel für den reinen Kainit ist

$$K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + H_2O.$$

In den älteren Werken findet man meist die Formel

$$K_2Cl_2 + (MgSO_4)_2 + 6H_2O$$

(also Chlorkalium mit schwefelsaurer Magnesia), die man ebenfalls aus obiger Analyse ableiten kann. Die erstere Formel ist aber die allein richtige und zwar, weil der Kainit die Eigenschaft hat, an der Luft zu zerfließen. Da weder schwefelsaure Magnesia, noch Chlorkalium, wohl aber Chlormagnesium in hohem Grade die Eigenschaft hat, Wasser aus der Luft anzuziehen und damit zu zerfließen, so muß man das letztere als im Kainit vorhanden annehmen, besonders da dasselbe sich auch beim Behandeln des Minerals mit Alkohol in diesem auflöst.

Der Kainit ist daher schwefelsaure Kali-Magnesia mit Chlormagnesium verbunden.

Während man Sylvin, Carnallit, schwefelsaure Kali-Magnesia ꝛc. künstlich darstellen kann, ist es noch nicht gelungen, diese eigentümliche Verbindung zu erzeugen, und man ist daher bis jetzt über ihre Entstehungsweise noch vollkommen im Unklaren, vermutet jedoch, daß er sich durch Einwirkung von Wasser auf das Gemenge von Carnallit und Kieserit, wie es im Salzlager vorliegt, gebildet habe.

Der Kainit, wie er in den Schächten von Leopoldshall, Neu-Staßfurt und Kalusz in bedeutenden Quantitäten gefördert

wird, wird durch Klauben möglichst von dazwischen sich findendem Steinsalze befreit und alsdann einfach auf einer Salzmühle (s. später) gemahlen. Derselbe geht unter dem Namen „gemahlener Kainit“ *) und enthält im Durchschnitt 65—75 Proz. reinen Kainit oder 23 Proz. schwefelsaures Kali (entsprechend 12,4 Proz. Kali). Die Verunreinigungen bestehen vorzugsweise aus Kochsalz und etwas Thon.

Analysen der Handelsware ergaben:

	Adlerkainit**)			Leopoldshaller Kainit**)		Neuere Durchschnitts-Analyse von Maercker
	Maercker	Göttingen	Salzwerk Neu-Staßfurt	P. Wagner	W. Rhode	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Wasser	14,5	13,40	16,02	12,90	13,0	12,7
Schwefelsaures Kali	24,0	25,38	25,28	24,97	25,9	21,3
Schwefelsaure Magnesia	16,5	16,76	17,97	12,01	14,0	14,5
Chlormagnesium	12,1	13,59	13,82	14,70	14,0	12,4
Kochsalz	31,2	30,11	25,57	32,40	32,0	34,6
Unlösliches und Gips	1,7	0,73	1,34	3,02	2,0	2,5
Chlorkalium	—	—	—	—	—	2,0
	100,0	99,97	100,00	100,00	100,0	100,0

Eine Verarbeitung des Kainites durch Calcinieren und Mahlen findet seit Jahren in keiner der Staßfurter Fabriken mehr statt. Was zuweilen unter dem Namen „präparierter Kainit“ verkauft wird, ist nichts weiter als das unten zu besprechende bessere Düngesalz. Dasselbe hat weder in seiner Zusammensetzung, noch in seiner Wirkung auch nur die geringste Ähnlichkeit mit echtem präparierten Kainit, noch weniger mit „schwefelsaurer Kali-Magnesia“.

Da der gemahlene Kainit sich leicht zusammenballt und dann nur mit großer Mühe wieder zerkleinert werden kann, wird er in neuerer Zeit nach den Vorschlägen von Fleischer mit $2^1/_2$ Proz. Torfmehl gemischt, welches das Zusammenballen und Stückigwerden verhindert.

Dasselbe Mittel wird auch bei anderen Staßfurter Rohsalzen angewandt, wenn dieselben als Dünger verkauft werden.

4. Der Schoenit ist schwefelsaure Kali-Magnesia und nach der Formel $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ zusammengesetzt. Seine Entstehung aus dem Kainit durch Auswaschung des Chlormagnesiums wäre

*) Das Bergwerk Neu-Staßfurt nennt seinen Kainit „Adlerkainit“ Derselbe unterscheidet sich in nichts von dem „gemahlenen Kainit“.

**) Nach Heidens Düngerlehre.

daher wohl leicht erklärlich, doch ist seine Existenz, als Mineral, noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Künstlichen Schoenit siehe später.

5. Der Polyhalit. Derselbe tritt in Schnüren*) von 26 bis 33 mm Stärke als Zwischenlagerung des Steinsalzes auf. Meist amorph, nur selten kristallinisch, hellgrau, Bruch muschelig, spez. Gew. 2,72.

Seine Untersuchung ergab in 100 Teilen

Schwefelsaures Kali	27,90
Schwefelsaure Magnesia	19,76
Schwefelsauren Kalk	42,64
Wasser	5,75
Kochsalz (als Verunreinigung)	3,49
	99,54

Seine Formel würde daher sein $K_2SO_4 + MgSO_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$. Beim Behandeln mit Wasser löst sich aus demselben vorzugsweise das Kalisalz auf, während die schwefelsaure Magnesia und der schwefelsaure Kalk zum größten Teile ungelöst zurückbleiben.

Der Polyhalit wurde schon vor seiner Entdeckung im Staßfurter Kalisalzlager an verschiedenen Orten, zu Ischl, Hallein, Berchtesgaden 2c., aufgefunden, z. T. rhombisch kristallisiert oder doch wenigstens stänglich- oder faserig-kristallinisch.

6. Der Krugit ist dem Polyhalit in chemischer Beziehung ähnlich; er enthält doppelt so viel schwefelsauren Kalk (Gips), als ersterer und ist daher nach der Formel $K_2SO_4 + MgSO_4 + 4CaSO_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Maercker fand in demselben:

Schwefels. Kali . .	18,60 Proz.	darin Kali 10,05 Proz.
„ Magnesia	14,70 „	
„ Kalk . .	61,00 „	
Wasser	4,20 „	
Kochsalz	1,50 „	

Spez. Gewicht 2,801.

Von kalifreien Mineralien des Rohsalzes sind zu erwähnen:

1. Das Steinsalz. Es ist nach der Formel Na Cl aus Chlor und Natrium zusammengesetzt und im äußeren dem Sylvin sehr ähnlich. Während es für gewöhnlich nur kristallinisch vorkommt (die Flächen reiner Stücke sind nur Spaltungsflächen nach dem Würfel), tritt es in den oberen Schichten der Abraumsalze zuweilen in oktaëdrischen Kristallen, die zu Drusen vereinigt sind, auf. In dem das Westeregelnsche Lager überlagernden Salzthone findet man auch vielfach das Steinsalz in Pseudomorphosen, kristallähnlichen Bildungen, nach der Form der Anhydrit- und Carnallitkristalle. Es löst sich, wie Chlor-

*) Schnüre nennt man in der Sprache des Staßfurter Bergmanns Salzschichten von geringer Dicke, welche das Salzlager durchziehen.

kalium, leicht in Wasser, doch ist letzteres in höheren Temperaturen bei weitem leichter löslich.

Es lösen nämlich 100 Teile Wasser

		Kochsalz (Steinsalz)	Chlorkalium
bei	— 15° C.	32,73 Teile	—
„	0° C.	35,52 „	29, 2 Teile
„	+ 12° C.	35,80 „	32, 0 „
„	+ 100° C.	35,61 „	59, 4 „
beim Kochen	(109,7° C.)	40,30 „	—

Es enthält danach eine Lösung

		von Kochsalz	von Chlorkalium
bei . . .	— 15° C. gesättigt	24,66 Proz. NaCl	—
„ . . .	0° C. „	26,21 „ „	22,60 Proz. KCl.
„ . . .	+ 12° C. „	26,36 „ „	24,24 „ „
„ . . .	+ 100° C. „	28,37 „ „	37,26 „ „
„ . . .	kochend „	29,75 „ „	—

Das Steinsalz kommt vielfach in prachtvoll blau gefärbten Stücken vor.

2. Der Tachhydrit wurde von Rammelsberg bestimmt. Er ist das zerfließlichste aller Staßfurter Salze, da er aus Chlorcalcium und Chlormagnesium, zwei sehr leicht zerfließlichen Verbindungen, besteht. Seine Formel ist $CaCl_2 + 2MgCl_2 + 12H_2O$. Er ist von wachs- bis honiggelber Farbe, im frischen Zustand durchscheinend. Spez. Gew. 1,671. Er findet sich nur in den oberen Schichten des Lagers, meist mit Kieserit und Carnallit verwachsen.

3. Der Kieserit findet sich in Bänken in den mittleren Regionen des Flötzes. Weißlich-grau, amorph, spez. Gew. 2,517, nach Siewert und Leopold aus

87,1 Proz. schwefelsaurer Magnesia und
12,9 Proz. Wasser bestehend.

Derselbe ist daher nach der Formel $MgSO_3 + H_2O$ zusammengesetzt. Das Pulver desselben, mit Wasser übergossen, nimmt letzteres langsam auf, und verwandelt sich mit demselben in Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$). Der Kieserit bildet daher ein vorzügliches Rohmaterial zur Bereitung des letzteren Salzes und wird infolgedessen auch in vielen Fabriken als Nebenprodukt gewonnen.

Es ist aus diesem Verhalten auch erklärlich, daß man wirkliches Bittersalz, entstanden durch Einwirkung von Wasser auf Kieserit, in den Staßfurter Schächten findet. Dasselbe ist nach der Formel $MgSO_4 + 7H_2O$ zusammengesetzt und besteht aus derben, wie geflossen erscheinenden, durchsichtigen bis undurchsichtigen Massen.

Ein Gemenge von Kieserit und Carnallit geht mit 11—12 Proz. Chlorkalium oder 7 Proz. Kali im Handel unter dem Namen „Bergkieserit."

4. Der Anhydrit tritt ähnlich dem Polyhalit in Schnüren im untersten Teile des Steinsalzlagers als dichtes Mineral auf. In den oberen Schichten findet man ihn zuweilen in säulenförmigen, rhombischen Kristallen. Farbe grau bis grau-weiß. Chemische Formel $CaSO_4$, er ist also wie der gewöhnliche Gips zusammengesetzt, von dem er sich nur durch das Fehlen des Wassers unterscheidet (Gips: $CaSO_4 + 2\,H_2O$).

5. Der Boracit, borsaure Magnesia mit mehr oder weniger Chlormagnesium, kommt in geringen Mengen in Form von Kugeln von mikroskopischer bis Kopfgröße, seltener in Kristallen, in der ganzen oberen Schicht des Lagers verteilt vor. Er ist ein wertvolles Material zur Bereitung von Borsäure und Borax, doch erreicht die jährliche Produktion kaum einige hundert Zentner.

Von den seltener vorkommenden Mineralien erwähne ich den Astrachanit, nach der Formel $Na_2SO_4 + MgSO_4 + H_2O$, aus schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron zusammengesetzt, außerdem Schwefelkies, welcher in sehr schönen rein würfelförmigen Kristallen von zuweilen 1 cm Länge von mir auf Anhydrit aufgewachsen gefunden wurde, und gediegenen Schwefel in Form von Anflügen und auch in Knauern von Erbsen- bis Bohnengröße.

Ein sehr selten vorkommendes Mineral, welches bisher noch keinen Namen erhalten hat, findet sich in Form grau-grüner Schnüre an manchen Stellen des Leopoldshaller Lagers. Dasselbe besteht, abgesehen von Verunreinigungen aus Eisenoxydul und Phosphorsäure, ist also der Blaueisenerde ähnlich zusammengesetzt.

Dies Mineral ist besonders deswegen interessant, weil man es in ursächlichen Zusammenhang mit dem oktaëdrisch kristallisierten Steinsalze bringen kann. Oktaëdrisches Kochsalz kannten die Chemiker schon lange, und konnten es darstellen, indem sie dasselbe aus Lösungen auskristallisieren ließen, die Phosphorsäure enthielten. Als man nun im Staßfurter Steinsalze ebenfalls solches Kochsalz fand, konnte man sich die Entstehung desselben nicht erklären. Erst die Auffindung dieses Minerals giebt den Schlüssel hierfür.

Ich wies übrigens auch in grauen und blauen Boraciten, die in den letzten Jahren häufig auftraten, Phosphorsäure in Mengen bis zu 0,2 Proz. nach und fand später, daß dieser Stoff auch in den meisten Fabrikprodukten Staßfurts (Rückständen, Laugen, Schlämmen u. s. w.) nachzuweisen war. Der Leser erkennt auch hier wieder die Allgegenwart der Phosphorsäure, von der wir S. 34 sprachen; sie findet sich hier an einer Stelle, an der sie früher gar nicht vermutet wurde.

Neuerdings wiesen Diehl und Reimke das Vorkommen von Salmiak (Chlorammonium) im Staßfurt-Leopoldshaller Salzlager nach und zwar fanden sie bis zu $^1/_4$ Proz. im Carnallit.

Es bleibt uns nun zu beschreiben, wie aus den eben beschriebenen Mineralien die lange Reihe von Fabrikaten entsteht, die dem Landwirte als Kalidünger bekannt sind.

Das in den Fabriken zur Verarbeitung kommende Rohsalz ist ein buntes Gemenge aller dieser Salze, doch ist der Carnallit vorherrschend. Der Gehalt desselben an letzterem Materiale beträgt 50—65 Proz., was einem Chlorkaliumgehalte von 13—17 Proz. entsprechen würde.

Dasselbe wird ausschließlich verwendet zur Herstellung von

Chlorkalium.

Die jetzt gebräuchlichen Methoden der Verarbeitung des Kali-Rohsalzes auf reinere Kalisalze (Chlorkalium) beruhen im wesentlichen auf der oben erwähnten Eigenschaft des Carnallits, sich mit Wasser in Chlorkalium und Chlormagnesium zu zersetzen; derselbe wird also gelöst und aus der Lösung scheidet man das Chorkalium durch Kristallisation aus. Dieser Vorgang ist an sich ein sehr einfacher, er wird aber komplizierter dadurch, daß eine Reihe fremder, ebenfalls löslicher Salze den Carnallit begleiten; die wichtigsten dieser Begleiter sind das Steinsalz, in Mengen von 20—25 Proz. und der Kieseriet, 15—20 Proz. des Rohsalzes die übrigen, oben beschriebenen Mineralien, Kainit, Polyhalit, Tachhydrit 2c. kommen nur selten in größerer Menge dazwischen vor, sind allerdings alsdann für den Fabrikanten um so störender.

Da das Rohsalz jetzt stets in stückiger Form von den Werken geliefert wird (früher, als der Betrieb noch kleiner war, wurde auch wohl hin und wieder gemahlenes Salz verkauft) muß es, ehe es gelöst wird, zerkleinert werden. Es geschah dies früher allgemein durch Zerschlagen desselben mit langgestielten Hämmern, seit Jahren jedoch haben alle Fabriken für diesen Zweck Maschinen eingeführt. Die gebräuchlichste dieser Maschinen ist der sog. Salz- resp. Steinbrecher, den wir früher schon als zur Zerkleinerung der Phosphate dienlich erwähnten.

Der Salzbrecher, von dem Figur 20 einen Längsschnitt, Figur 21 die Ansicht von oben darstellt, besteht aus dem Maule A und dem Bewegungsmechanismus B. Durch die Riemscheibe C wird die Welle a b in Umdrehung versetzt, auf der in der Mitte eine breite exzentrische Scheibe c (ein sog. Exzenter befestigt ist). Der Exzenter sitzt wieder drehbar in dem Klotze B^1, welchen er bei jeder Umdrehung abwechselnd hebt und senkt. An dem unteren Ende des Klotzes B^1 sind mit Scharnieren zwei starke eiserne Platten, die sog. Flügelplatten, befestigt, deren andere

beiden Enden, ebenfalls mit Scharnieren in d resp. e an der feststehenden Hinterwand E der Maschine resp. an der um den Bolzen f drehbaren Brechbacke A^1 befestigt sind. In Figur 20 befindet sich der Klotz B^1 ziemlich in seiner tiefsten Stellung, die beiden Flügelplatten bilden einen Winkel, das Brechmaul A ist an seinem unteren Ende geöffnet und läßt etwa in demselben befindliche gebrochene Salzstücke hindurchfallen. Hebt sich nun der Klotz so werden zunächst die Flügelplatten in eine Lage kommen, in der sie eine gerade Linie bilden, die Brechbacke A^1 wird alsdann, weil nämlich die hintere Platte in d unverrückbar befestigt ist, nach vorn, auf die feststehende Brechbacke A″ zu, geschoben werden, das Maul wird an seinem unteren Ende geschlossen uud Alles, was sich in dem Raume A, also zwischen den Backen befindet, muß zermalmt werden. Bewegt sich nun der Klotz B^1 weiter nach oben, so werden die beiden Platten wieder einen Winkel nach oben bilden, das Maul wird geöffnet, das gebrochene Salz fällt heraus, das noch gar nicht oder nur halb zerkleinerte rückt nach ꝛc. Durch die beiden sehr schweren Schwungräder D wird die Bewegung der Maschine zu einer gleichmäßigen; um außerdem Stöße zu vermeiden, ist an der beweglichen Brechbacke A^1 in dem Punkte i eine Stange (g) drehbar befestigt, die an ihrem anderen Ende vermittelst einer festen Scheibe gegen die Gummipolster h federt. Um ein Gleiten der Salzstücke nach oben beim Zusammengehen des Maules zu verhüten, sowie eine energischere Wirkung zu erzielen, ist die bewegliche Backe mit Längs-, die feststehende mit

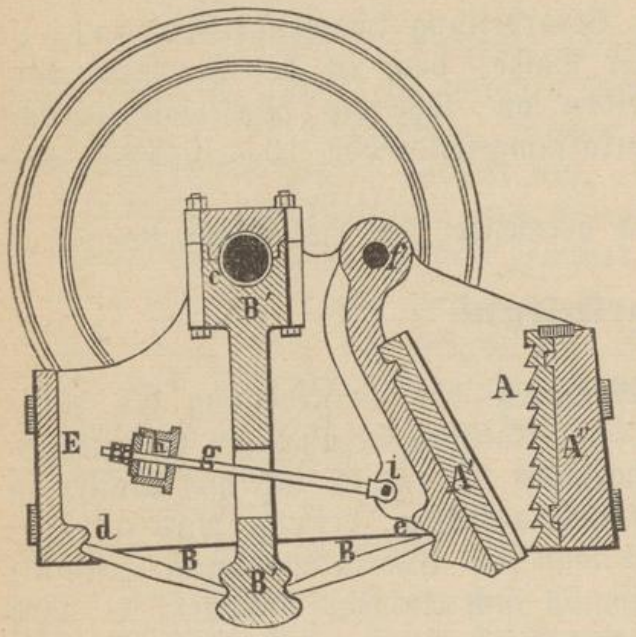


Fig. 20.

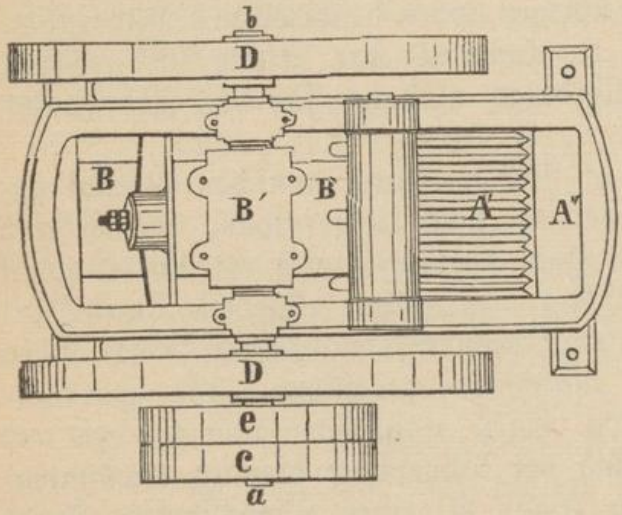


Fig. 21.

Querrillen versehen. Weitere Details sind aus den beiliegenden Figuren zu ersehen.*)

Eine andere, ebenfalls zur Zerkleinerung des Rohsalzes dienende Maschine ist in Figur 22 abgebildet. Dieselbe ist nichts, als eine im großen ausgeführte Kaffeemühle und wurde s. Z. speziell für die Staßfurter Bedürfnisse konstruiert, wenn sie sich auch für viele andere Zwecke vortrefflich eignen dürfte. Bei dieser Mühle wird die Welle C, welche in der Spur c steht, vermittelst der Riemscheibe A und der konischen Räder B und B¹ in rasche Umdrehung versetzt. Auf dieser Welle sitzt der kegelförmige, mit regelmäßigen Vorsprüngen und am unteren Ende mit einem verhältnismäßig fein gerillten Mahlkranze versehene, aus Hartguß bestehende Körper D. An dem Gestelle (H) der Mühle befindet sich in derselben Höhe, wie dieser Körper, der ebenfalls gußeiserne und ebenfalls mit Ansätzen und Mahlkranz versehene Mantel E. In den hohlen Raum zwischen D und E wird durch den Rumpf F das Mahlgut eingeschüttet, welches bei kegelförmig Umdrehung von C resp. D durch die erwähnten Ansätze grob zerkleinert und schließlich durch die Mahlkränze aa fein zerrieben wird. Es fällt dann in den Sammelkasten b, aus dem es schließlich ververmittelst der Räumer cc durch eine Ausflußrinne entfernt wird. Die Stellschraube G am oberen Ende der Welle C dient zum Hoch- und Niederstellen des Mahlkörpers.

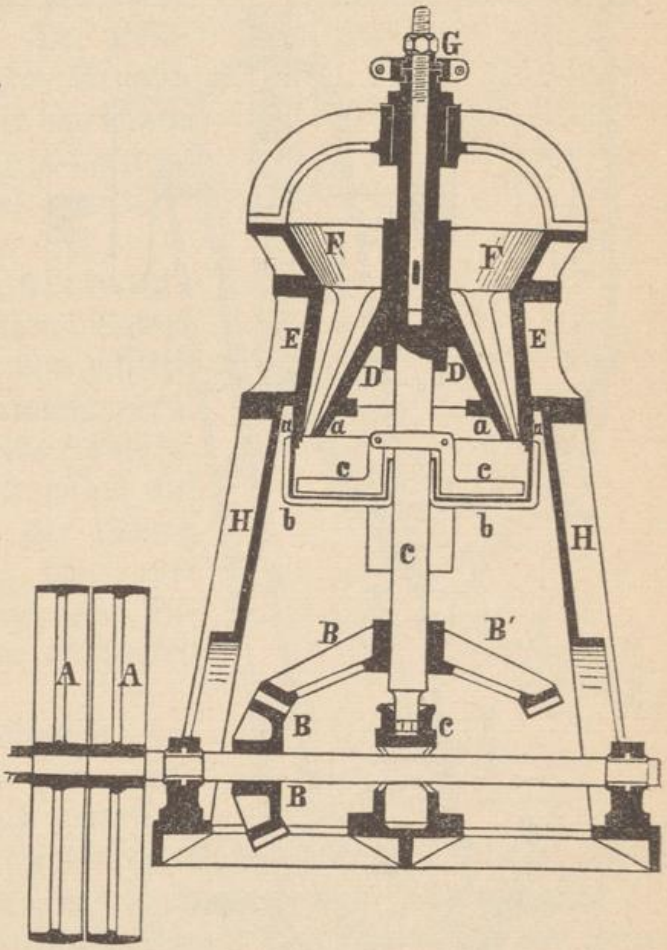


Fig. 22.

Das zerkleinerte Rohsalz wird nun, sowie es vom Salzbrecher oder von der Mühle kommt, durch einen Elevator nach den Lösekessel gehoben.

---

*) Die dem Buche beigefügten Zeichnungen stammen aus der Maschinenfabrik von G. Sauerbrey in Staßfurt.

Die in Staßfurt gebräuchlichen Elevatoren waren früher sämtlich Gelenkelevatoren, in den letzten Jahren haben aber alle besser eingerichteten Fabriken Kettenelevatoren angelegt, wie sie die beistehende Figur 23 im Querschnitte, Figur 24 in der Vorderansicht zeigt. In diesen Figuren stellt A eine schwere Schiffskette vor, welche über die Scheiben B und C gespannt ist und an welcher Becher (ee) von Blech befestigt sind. Das zerkleinerte Salz fällt aus der Mühle resp. aus

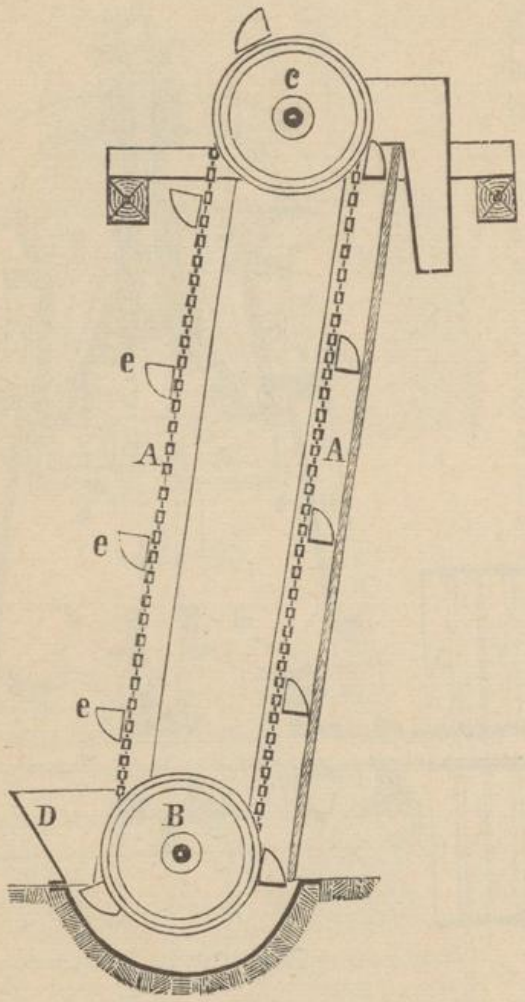


Fig. 23.

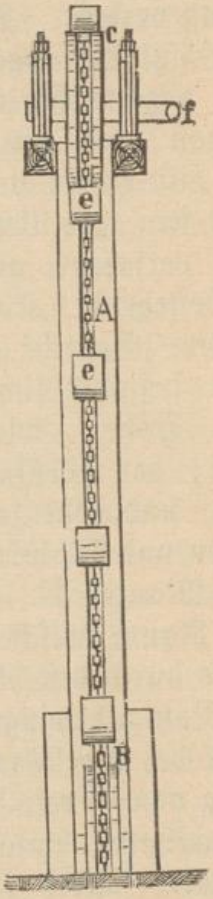


Fig. 24.

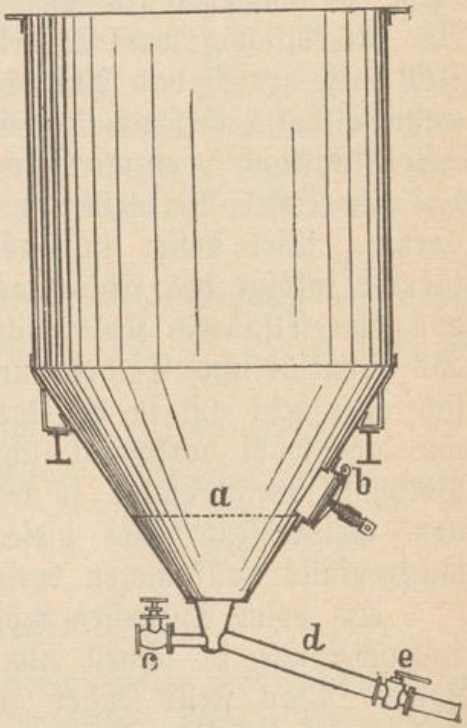
dem Brecher in den Schöpfkasten D, wird von den Bechern ee gefaßt und nach oben transportiert, wo sich die Becher in die Lösekessel direkt oder vermittelst Schurren von Eisenblech entleeren. Der Betrieb des Elevators geschieht durch die Welle f der oberen Scheibe, auf welcher sich gleichzeitig eine Riemenscheibe befindet.

Fig. 25 stellt einen Lösekessel besserer Konstruktion dar. Derselbe ist aus Eisenblech genietet und bis auf den konischen Boden cylindrisch. Über dem untersten Ende desselben ist ein eiserner Siebboden (a)

angebracht, auf welchem sich der beim Auflösen des Salzes verbleibende Rückstand ansammeln soll. Letzterer wird durch das Mannloch b entfernt, die fertige Lösung läßt man durch das Rohr d und den Hahn e ab. Durch das Rohr resp. Ventil c wird der zum Auflösen des Salzes dienende Dampf eingelassen.

Bis hierher arbeiten sämtliche Staßfurter und Leopoldshaller Fabriken im wesentlichen gleich, hier trennen sich jedoch die Verfahrungsweisen.

Die ältere und noch jetzt gebräuchlichere Methode ist folgende: Der Lösekessel wird zuuächst mit einem Gemisch von Wasser, Mutterlauge (wir bezeichnen dieselbe mit II), Aufkochelauge (I s. unten) und Decklauge (III s. unten) zum Teil gefüllt.



Figur 25.

Nachdem man diese Löselauge nun durch direkt einströmenden Dampf zum Kochen erhitzt hat, läßt man mittelst des Elevators, unter fortwährendem Kochen, das Rohsalz in dieselbe einfallen. Dabei löst sich der Carnallit sofort auf und das spezifische Gewicht der Lösung steigt infolgedessen. Durch den ausströmenden Dampf soll zugleich eine Bewegung und Mischung der Flüssigkeit erzielt werden.*)

Hat das spezifische Gewicht der Lösung 32—33° Baumé (an einer herausgenommenen Probe heiß gemessen) erreicht, so setzt man den Elevator in Ruhe, stellt den Dampf ab und läßt die Lösung durch Öffnen des Hahnes e (Fig. 25) ablaufen.

Der im Kessel verbleibende Rückstand**) enthält neben viel Kieserit und Kochsalz noch gewisse Mengen, 2—4 Proz., von Kalisalzen, und viele Fabriken sehen sich daher veranlaßt, denselben nochmals mit einer geringen Menge Wasser aufzukochen. Die entstehende Lösung, sog.

---

*) Früher benutzte man Rührwerke für diesen Zweck; die meisten Fabriken haben dieselben aber wieder verworfen, jedoch verwendet man jetzt vielfach Rührdüsen, d. h. Dampfdüsen, bei welchen der durchströmende Dampf die Flüssigkeit mitreißt. Nach Dupré werden diese Düsen quer durch den Siebboden gelegt, sodaß die unter demselben befindliche Lösung näch oben geschafft wird.

**) Seit Jahren wird auch der Rückstand in vielen Fabriken verwertet, nämlich entweder auf Kieserit oder auf Glaubersalz (schwefelsaures Natron).

Zur Gewinnung des Kieserits wird der Rückstand einfach in einem

Aufkochelauge (I), enthält vorzugsweise Kochsalz, etwas Chlormagnesium und außerdem schwefelsaure Kal-Magnesia gelöst. Ihr Kaligehalt beträgt zwischen 3 und 7 Proz., als Chlorkalium berechnet. Sie wird nur zum Lösen neuer Mengen Rohsalz verwendet. Man muß es vermeiden, in das fabrizierte Chlorkalium schwefelsaures Kali zu bringen; es könnte daher scheinen, als ob dieses Aufkochen mit Wasser, wegen der stattfindenden Bildung von schwefelsaurem Kali, schädlich auf die Qualität des Fabrikates wirken könnte. Es ist aber nicht an dem: beim Zusammentreffen dieser Verbindung mit Chlormagnesium findet eine Rückbildung von Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia statt. Ich halte jedoch das Aufkochen mit Wasser aus anderen Gründen für unvorteilhaft, weil nämlich die Wirkung desselben eine sehr geringe ist. Der Rückstand verringert sich wohl infolge der Auflösung von Salzen, das im Kessel Verbleibende enthält aber fast noch ebensoviel Kali als vorher. Viel besser ist das Aufkochen mit Mutterlauge (II), weil hierbei infolge des Chlormagnesiumgehaltes der letzteren eine Bildung von schwefelsaurem Kali nicht oder nur in geringem Maße stattfindet, das leichtlösliche Chlorkalium (schwefelsaures Kali ist schwer löslich), sich aber sehr gut in der kochenden Lauge auflöst. Hat man zufällig, wie dies wohl vorkommt, schwefelsaures Kali in Form von Kainit oder Polyhalit im Rohsalze, so kann man auf diese Weise sogar die Bildung von Chlorkalium aus diesen Salzen erreichen, während dieselben anderenfalls vollkommen verloren gehen.

Um beim Aufkochen möglichst Dampf zu sparen, benutzt man die Aufkochelauge so schnell als möglich, also so heiß als möglich, zum Lösen. Man stellt daher zwischen den verschiedenen Lösekesseln, von denen man wenigstens zwei besitzen muß, eine Rohrverbindung her, die der bei der Ammoniaksalzbereitung besprochenen und in Fig. 5, S. 108 abgebildeten gleich konstruiert ist. Sobald nämlich das Aufkochen beendet ist, läßt man die noch kochend heiße Lauge durch dieses Rohr in den Nebenkessel übertreten und verliert dadurch kaum etwas von der Wärme, die zum Erhitzen derselben nötig war. Den nicht übertretenden Teil derselben (etwa ein Viertel der ganzen Menge) läßt man durch

---

Kasten mit Siebboden (Rost) vermittelst einer starken Brause mit Wasser ausgewaschen. Das Kochsalz löst sich dabei auf, während der Kieserit weggespült wird und sich in einem eisernen Kasten als grauweißer Schlamm zu Boden setzt. Der Kieseritschlamm wird schließlich in Formen gefüllt, in denen er erstarrt. Dieses Erstarren des Kieserits ist ein ähnlicher Vorgang, wie wir ihn bei Gelegenheit des Trocknens von Superphosphat besprochen haben. Kieserit ist schwefelsaure Magnesia mit einem Molekül Wasser, er muß also noch Wasser aufnehmen, um in Bittersalz ($MgSO_4 + 7 H_2O$) überzugehen.

Die Verarbeitung des Rückstandes auf Glaubersalz beruht darauf, daß eine Lösung, die schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium gleichzeitig enthält, in der Winterkälte schwefelsaures Natron, unter Bildung von (gelöst bleibendem) Chlormagnesium, ausscheidet.

ein besonderes Rohr in ein kleines Bassin, das „Aufkochelaugenbassin", ab, aus dem er später in die Lösekessel gepumpt wird.

Das Verhältnis der einzelnen Laugen zu einander nehmen die verschiedenen Fabrikanten verschieden, je nach den Verdampfungsverhältnissen der Fabrik.

Auch die spezifische Schwere der Lösungen ist in den verschiedenen Fabriken verschieden. Manche gehen damit bis an 34° Bé. heran, andere lösen bedeutend schwächer. Dieselben bekommen demzufolge auch verschieden reiche Rückstände und Lösungen.

Die besten Resultate habe ich erhalten, wenn ich die Lösung etwa $32^1/_2$° Bé. stark machte; löst man zu schwach, so geht zu viel Kochsalz in die letztere über, löst man zu stark, so erhält man eine chlormagnesiumreichere, daher an Kochsalz ärmere Lösung, dagegen ist auch der Chlorkaliumgehalt derselben geringer, während man mehr und reichere Rückstände erhält.

In zwei sonst ganz gleich behandelten Rohlösungen, von denen jedoch die eine nur bis $32^1/_2$°, die andere aber bis $33^1/_2$° Bé. gebracht war, fand ich:

	$32^1/_2$° Bé.	$33^1/_2$° Bé.
Chlormagnesium . .	19,912 Proz.	21,052 Proz.
Chlorkalium . . .	13,820 „	12,183 „
schwefelsaure Magnesia	1,827 „	2,816 „

außerdem Kochsalz (2—4 Proz.) und Wasser.

Die größere Menge von schwefelsaurem Salze rührt davon her, daß man, um eine schwere Lösung zu erhalten, länger kochen muß. Je länger man aber kocht, desto mehr Kieserit wird in Bittersalz verwandelt, also aufgelöst.

Erreicht das spezifische Gewicht der Lösung etwa $34^1/_2$° Bé., so ist der Gehalt derselben an Chlormagnesium ein so bedeutender und der an Chlorkalium ein so geringer, daß sich letzteres beim Erkalten nicht mehr als solches, sondern teilweise in Form von Carnallit ausscheidet.

In betreff der Verunreinigungen, die den Carnallit im Rohsalze begleiten, ist hier noch nachzutragen, daß Kainit und Polyhalit sehr ungern gesehene Gäste sind, weil das Kali derselben an Schwefelsäure gebunden ist und diese im fertigen Chlorkalium höchstens in Spuren vorhanden sein soll, auch lösen sich dieselben nur unvollkommen auf, ihr Kaligehalt geht daher zum Teil verloren. Auch Tachhydrit wirkt häufig schädlich. Das Chlorcalcium desselben setzt sich nämlich mit den schwefelsauren Salzen der Lösung in schwerlöslichen schwefelsauren Kalk und in Chlorverbindungen um. Dadurch würde allerdings die Schwefelsäure entfernt werden; da aber der Gips dabei in so fein verteilter

Form sich ausscheidet, daß er sich nur schwierig absetzt, so erhält man leicht trübe Lösungen, also ein unreines Fabrikat.

Anhydrit und Boracit verhalten sich indifferent, da sie unlöslich sind.

Die Rohlösung ist, wie sie aus dem Kessel abläuft, stets schmutzigtrübe von suspendiertem Schlamm, man läßt sie daher zunächst in Absatz- oder Klärkästen fließen und darin etwa $^3/_4$ Stunden ruhig stehen.

Die Klärkästen sind viereckige, aus Eisenblech genietete Kästen, die im Boden mit zwei Löchern versehen sind, das eine zum Ablassen der klaren Lösung, das andere zur Entfernung des Schlammes.

Um zu verhindern, daß die ablaufende Lösung durch mitgerissenen Schlamm verunreinigt werde, hat man verschiedene Vorrichtungen an-

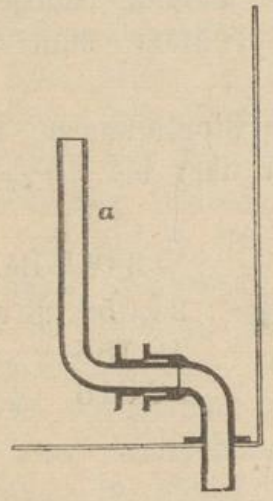


Fig. 26.

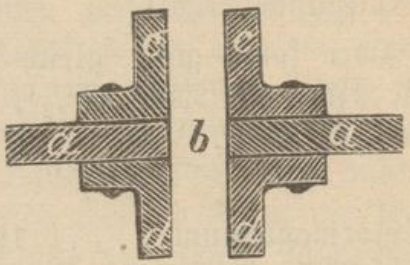


Fig. 27.

gebracht. Eine sehr gebräuchliche bildet der sogenannte „Senkheber", ein heberartiges Rohr (a, Fig. 26), welches um so tiefer in die Flüssigkeit eingelassen wird, je weiter dieselbe abläuft. Da letztere jedoch sehr leicht Salze abscheidet (kristallisiert), so kommt es häufig vor, daß dieses Rohr sich verstopft und dann nur mit Mühe wieder gangbar zu machen ist. Ich ziehe daher die einfachere und jedenfalls billigere Vorrichtung, wie sie (in Fig. 27) abgebildet ist, vor. Dieselbe ist leicht zu reinigen oder wird sich vielmehr bei einiger Aufmerksamkeit überhaupt nicht verstopfen.

In Fig. 27 ist a, a der Boden des Klärkastens; der auf denselben fest angeschraubte Rohrstutzen c umgiebt das Spundloch b mit einem festen Rande, der beim Ablassen allen Schlamm zurückhält.

Die Öffnung b wird durch einen Holzstöpsel verschlossen. Der untere Stutzen d mündet in eine weite Rinne von Eisenblech, die nach den zu ebener Erde in der Fabrik, also unterhalb der Klärgefäße stehenden Kristallisiergefäßen führt.

In den Rinnen setzt sich durch das Erkalten der Lösung stets eine geringere Sorte Salz (45–50 Proz. Chlorkalium enthaltend), das Rinnensalz, ab, welches man meist nur zur Bereitung von Düngesalzen verwendet, doch kann man es ebenso gut mit dem besseren Chlorkalium zusammen verarbeiten.

Die Kristallisiergefäße, in denen die Lösung erkalten und dabei Kristalle von Chlorkalium absetzen soll, sind, wie die Klärkästen, aus Eisenblech genietet und von verschiedenen Dimensionen. Manche Fabriken ziehen flache Kästen den hohen vor, weil in denselben die Lauge etwas rascher abkühlt, auf der anderen Seite sind wieder hohe Kästen vorzuziehen, weil die in denselben entstehenden Kristalle größer werden und weil sie einen geringeren Flächenraum einnehmen.

Ist die Lauge erkaltet, was in zwei bis vier Tagen geschieht, so wird die Mutterlauge (II) von dem ausgeschiedenen, noch unreinen Kalisalze abgelassen. Sie sammelt sich vermittelst Rinnen, die unter dem Boden der Kristallisiergefäße angebracht sind, in einem größeren, aus Eisenblech gearbeiteten oder mit Cement gemauerten Bassin, dem „Mutterlaugenbassin", von wo sie zum Lösen benutzt oder, wie unten beschrieben werden wird, weiter verarbeitet wird.

Das in den Gefäßen abgeschiedene Kalisalz besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von Chlorkalium und Kochsalz, verunreinigt durch anhängende Mutterlauge. Dasselbe ist in derselben Form, wie der Sylvin, kristallisiert, doch sind die Kristalle nicht immer gut ausgebildet. Die Größe derselben hängt hauptsächlich von der Konzentration der Rohlösung ab. Löst man auf 32—33° Bé. oder noch schwächer, so erhält man stets große, oft 1 cm breite Kristalle, mit treppenförmigen Zeichnungen und perlmutterartigem Glanze. Löst man stärker, also vielleicht auf 33½° Bé., so sind dieselben weich und meist langgezogen (nadelförmig). Es ist klar, daß die feinere oder gröbere Beschaffenheit der Kristalle auf die Reinheit des Chlorkaliums einen großen Einfluß haben muß, denn das feinere Salz wird stets eine größere Menge Mutterlauge zurückhalten, also chlormagnesiumhaltiger sein, als das gröbere. Während (unreines) feinkörniges Salz oft nur 60 Proz. Chlorkalium, in vollkommen trocknem Zustande, enthält, ergab die von mir ausgeführte Analyse eines grobkörnigen Salzes*)

	getrocknet	
Unlösliches	0,0876	Proz.
Schwefelsaure Magnesia	1,2468	„
Chlormagnesium . .	6,9072	„
Chlorkalium . . .	68,1504	„
Kochsalz	23,5560	„

*) Es ist hier beiläufig zu bemerken, daß das Salz, welches an den Wänden der Kristallisiergefäße sich absetzt, stets reiner ist, als das Bodensalz. Will man daher besonders hochprozentige Ware herstellen, so kann man das in der Weise erreichen, daß man jede der beiden Sorten für sich weiter verarbeitet.

Da Chlorkalium mit einem Gehalte von 60 bis 70 Proz. der reinen Verbindung schwer oder gar nicht verkäuflich ist, so wird dasselbe stets noch einer Reinigung (durch sog. Decken) unterworfen. Zu dem Zwecke übergießt man es in sogen. „Deckbottichen", Holzgefäßen, die mit einem Siebboden versehen sind, der gewöhnlich noch mit Säcken oder Weidenhorden belegt ist, mit so viel Wasser, daß letzteres etwa 2 bis 3 cm über dem Salze steht, läßt 5 bis 6 Stunden stehen und läßt dann die „Decklauge" (III) durch ein am Boden des Bottichs befindliches Spundloch so vollständig als möglich ablaufen. Sie fließt in ein besonderes Bassin (Decklaugenbassin), von wo sie nach den Lösekesseln gepumpt wird. Ein Verdampfen mit der Mutterlauge zusammen würde fehlerhaft sein, aus Gründen, die weiter unten erörtert werden.

Von oben analysiertem Salze enthielt die Decklauge (spez. Gew. 30° Bé.)

Wasser	72,212	Proz.
Schwefelsaure Magnesia	1,659	„
Chlormagnesium . . .	11,730	„
Chlorkalium	5,930	„
Kochsalz	8,469	„
	100,000	Proz.

Ist das Chlorkalium durch dieses einmalige Decken noch nicht genügend angereichert, so wiederholt man dasselbe noch ein- oder zweimal, bis das Salz im trockenen Zustande wenigstens 80 Proz. Chlorkalium enthält.

Obige Decklauge stellt eine gesättigte Lösung vor; eine solche enthält aber

(bei 15° C.) aus reinem Chlorkalium bereitet 25 Proz. KCl.
„ „ „ Kochsalz „ 27 „ NaCl.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Analyse, so erkennt man, daß Chlormagnesium die Auflösung sowohl des Chlorkaliums als auch des Kochsalzes erschwert. Da man aber gerade letzteres durch das Decken entfernen will, so wird ein Kalisalz mit wenig Chlormagnesium, also ein grobkörniges, sich leichter auf diese Weise reinigen lassen, als ein solches, welches viel dieser Verbindung enthält (feinkörniges).

Nun ist aber das Decken eine besonders kostspielige Operation, weil man dabei einen Teil schon fertiger Ware, in der also eine bedeutende Menge Arbeitslohn und Kohlen steckt, wieder auflöst; man arbeitet daher am vorteilhaftesten, wenn man so wenig als möglich deckt, d. h. also, wenn man möglichst grobkörniges Salz herstellt. Aus oben analysiertem Salze habe ich stets mit einmaligem Decken 80 prozentige Ware erhalten, während man bei sehr feinem

Salze oft zwei-, ja zuweilen dreimal decken muß, um dasselbe Ziel zu erreichen.

Selbstverständlich kann man auf diese Weise den Gehalt des Salzes auch bis auf 95 und darüber treiben.

Verarbeitung der Chlorkalium-Mutterlauge. (II.)

Soweit die Mutterlauge nicht zum Lösen verwendet wird, muß sie, da sie noch wesentliche Mengen Chlorkalium enthält, durch Eindampfen zu gute gemacht werden.

Dies geschieht in Pfannen, die nach zwei verschiedenen Systemen aus Schmiedeblech gebaut werden, nämlich entweder in sog. Wolfspfannen oder in Cylinderpfannen.

Die Wolfspfannen sind in ihrem Querschnitte in Fig. 28 abgebildet. Der Boden derselben ist in der Mitte nach oben durchgebogen; der dadurch entstehende hohle Raum (A) wird Wolf genannt, die Räume B B in der Pfanne heißen Säcke. Die Flamme schlägt zuerst durch den Wolf, teilt sich an der hinteren Stirnwand und geht schließlich durch die Seitenzüge C C in den Schornstein.

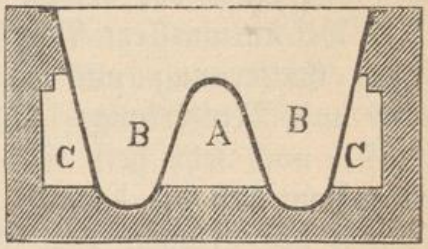


Fig. 28.

An der hinteren Stirnwand sind zwei Hähne zum Ablassen der Lauge, in den Säcken zwei mit Holzstöpseln verschließbare Löcher zur Entfernung des sogen. Bühnensalzes (s. d.) angebracht.

Die Cylinderpfannen (Fig. 29) haben einen flachen Boden. Der Wolf ist bei ihnen durch einen, zwei oder drei Feuercylinder (A) ersetzt. Sie haben den Vorzug, daß sie eine sehr vollständige Ausnutzung des Feuers gestatten, doch haben sie, den Wolfspfannen gegenüber, den Übelstand, daß die Cylinder leicht schadhaft werden, weil sie sich, durch ihre eigene Last, nach unten durchbiegen. Eine größere Dauerhaftigkeit derselben und zugleich eine größere feuerberührte Fläche, also größere Ausnutzung des Brennmaterials, würde man erreichen, wenn man die Cylinder nicht kreisrund, sondern im Querdurchschnitte von der Form einer aufrecht stehenden Ellipse anfertigte.

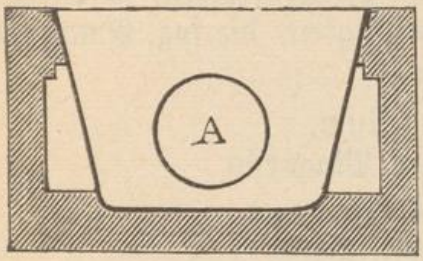


Fig. 29.

Man kann übrigens die Pfannen sehr schonen, wenn man nach jeder Benutzung den Cylinder, resp. den Wolf, möglichst sorgfältig von dem Salze reinigt, welches sich stets ansetzt.

Die Mutterlauge hat das spez. Gewicht von etwa 32° Bé. und enthält in 100 Teilen:

schwefelsaure Magnesia	2,3— 2,6
Chlormagnesium . .	19,5—20,9
Chlorkalium . . .	5,1— 6,0
Kochsalz	2—3.

Während des Eindampfens scheidet sich der größte Teil des Kochsalzes, weil dasselbe in der Wärme nur wenig löslicher ist, als in der Kälte, zusammen mit schwerlöslicher schwefelsaurer Kali-Magnesia (Schoenit) aus; dieses ausgeschiedene Salzgemisch wird mit dem Namen „Bühnensalz" bezeichnet und auf Kochsalz, zuweilen auch, da es (trocken) oft gegen 7,5 Proz. Kali, entsprechend 12 Proz. Chlorkalium oder 14 Proz. schwefelsaurem Kali, enthält, auf geringhaltiges Düngesalz (s. d.) verarbeitet. Da dasselbe sich, sowie es entsteht, zu Boden setzt, so würde es, bei direkter Heizung des letzteren, leicht festbrennen und die Pfanne ruinieren. Man sucht dasselbe daher möglichst von der feuerberührten Fläche fern zu halten, und dies geschieht durch Anwendung einer der beiden beschriebenen Pfannen-Konstruktionen.

Bei rationellem Betriebe wird übrigens stets das Bühnensalz vor seiner Entfernung aus der Pfanne ausgewaschen, und zwar geschieht dies mit Mutterlauge (II). Da das Salz, ebenso wie die Pfanne selbst, noch sehr heiß ist, sobald die verdampfte Lauge abgelassen ist, so wärmt sich die darauf gepumpte Lauge stark an und löst beim Umrühren den größten Teil des im Bühnensalze enthaltenen Kalis auf.

Wenn das spez. Gewicht der Lauge (heiß gewogen) durch das Eindampfen auf $34^1/_2$—35° Bé. gestiegen ist, wird sie durch eine ähnliche Blechrinne, wie die für die Rohlösung bestimmte, nach besonderen Kristallisiergefäßen abgelassen, in denen sich nicht wieder Chlorkalium, sondern ein Salz von der Zusammensetzung des Carnallites in vierseitigen Kristallen ausscheidet (s. Carnallit).

Hatte die Verdampflauge eine genügende Konzentration, so enthält die von den Carnallitkristallen ablaufende Flüssigkeit, die sog. Endlauge, nur 1—1,5 Proz. Chlorkalium, im übrigen

26—28 Proz. Chlormagnesium,
etwa 4 Proz. schwefelsaure Magnesia
und 2—4 Proz. Kochsalz,

sie wird daher nicht weiter auf Kalisalze verarbeitet.*)

Der künstliche Carnallit wird wie das Rohsalz, aber in kleineren Lösekesseln, mit Wasser auf 32—$33^1/_2$° Bé. gelöst; die Lösung wird in Kästen gelassen, in denen ein reineres Chlorkalium, als das aus Rohsalz erhaltene, sich absetzt. Die Mutterlauge von diesem wird mit der

*) Einige Fabriken verarbeiten dieselbe auf Brom, welches in geringer Menge in derselben vorhanden ist, andere auf Magnesia.

ersten Mutterlauge zusammen verarbeitet. Dieselbe setzt, da der Carnallit, aus dem sie entstanden ist, weniger Kochsalz enthielt, wie das Rohsalz auch weniger Bühnensalz ab.

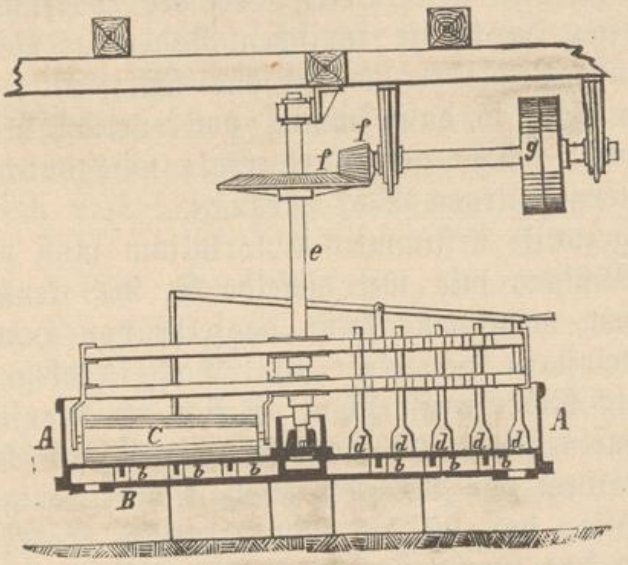


Fig. 30.

Dieses aus künstlichem Carnallit erzielte Salz wird meist für sich auf hochprozentiges (95 oder 98 Proz.) Chlorkalium verarbeitet, da es nur wenig Wasser (einmaliges Decken) braucht, um diese Konzentration zu erreichen.

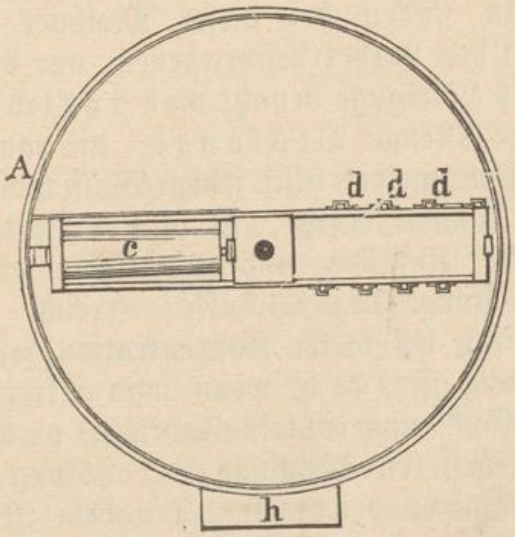


Fig. 31.

Das Trocknen des Chlorkaliums geschieht in den meisten Fabriken noch durch Calcinieren. Dasselbe wird zu dem Zwecke in gewöhnlichen Flammöfen mit gepflastertem Herd ausgebreitet und unter häufigem Umrühren durch die darüber streichende Flamme getrocknet.

Neuere Fabriken trocknen ihr Produkt in mit Dampf geheizten kreisrunden Kästen, von denen Fig. 30 den Querschnitt, Fig. 31 die

Ansicht von oben darstellt. A ist in denselben ein Kasten, dessen Boden durch die Dampfrohre bb geheizt wird. In der Mitte des Kastens steht die Welle e, an der die Rührarme dd, sowie die schwere Walze c befestigt sind. Der Betrieb der Rührvorrichtung geschieht von der Riemscheibe g durch die konischen Räder f. Bei der Umdrehung der Welle e rühren die Arme dd das Salz auf, die Welle drückt dasselbe wieder fest, so daß immer von neuem heißes Salz an die Oberfläche gelangt. Das getrocknete Salz wird durch die Ausflußrinne h in einen untergehaltenen Sack geräumt.

Für Düngezwecke bestimmtes Chlorkalium muß nach dem Trocknen noch in einer Mühle, wie wir dieselbe S. 203 kennen gelernt haben, gemahlen werden, wenigstens wenn dasselbe von Haus aus grobkörnig oder durch Calcinieren getrocknet ist. Das in obiger Trockenmaschine hergestellte Salz bildet meist schon an sich ein streufähiges Pulver.

Im allgemeinen arbeitet man nach der eben beschriebenen Methode nur auf Chlorkalium von 80 Proz. Gehalt, nur wenige Fabriken treiben das Decken soweit, daß 97 bis 98 prozentiges Salz entsteht, obgleich man das durch das Deckwasser aufgelöste Chlorkalium sofort in den Kristallisiergefäßen wieder erhält, wenn man die Lauge zum Auflösen von Rohsalz verwendet.

Bei der nun zu beschreibenden Methode erhält man jedoch von vornherein Salz von 98 Prozent.

Die Vorbereitung des Rohsalzes und der Transport desselben nach den Lösekesseln finden bei dieser Methode genau in derselben Weise statt, wie bei der vorher beschriebenen, nur die Art des Lösens ist eine andere. Als Löselauge benutzt man ausschließlich Mutterlauge, die geringe Menge Decklauge, die man erhält und Aufkochelauge, man vermeidet also jeden Wasserzusatz. Hat man diese Lauge zum starken Kochen erhitzt, so läßt man das Rohsalz wie bei der vorigen Methode einfallen und löst unter lebhaftem Kochen, bis das Gewicht der Lösung 35—36° Bé. erreicht hat. Der Carnallit des Rohsalzes löst sich bei dieser Konzentration leicht auf, wenn nur die Lösung heiß genug ist, d. h. wenn man mit genügend gespanntem Dampfe arbeitet. Gut eingerichtete Fabriken verwenden dabei Rührwerke, welche zur besseren Mischung der Lösung, also zur besseren Ausnutzung des Rohsalzes beitragen. Trotzdem ist der Rückstand noch oft reich an Chlorkalium, man kocht ihn daher noch einmal mit reiner Mutterlauge auf.

Das Klären der erzielten Lösung geschieht in derselben Weise, wie bei der vorher beschriebenen Methode; die geklärte Lösung setzt aber beim Erkalten nicht Chlorkalium, sondern Carnallit ab, den man abtropfen lassen und alsdann, wie den durch Verdampfen der Mutterlaugen erzielten, in kochendem Wasser auf Chlorkalium umlösen kann. Da sich Kochsalz, ebenso wie Kieserit, in starker Chlormagnesiumlösung

nur in geringer Menge, Chlorkalium jedoch, in der Hitze, sehr reichlich auflöst, so ist es klar, daß die auf beschriebene Weise bereitete Lösung verhältnismäßig kochsalzarm sein muß; infolgedessen ist auch der aus derselben kristallisierende Carnallit ziemlich kochsalzfrei und das aus letzterem entstehende Chlorkalium ein sehr hochprozentiges.

Nun hat aber diese Methode einen sehr großen Übelstand; man erhält nämlich bei derselben eine sehr bedeutende Masse Carnallit, der für seinen Transport und zum Umlösen nicht nur viele Arbeitskräfte, sondern auch eine sehr reichliche Menge Dampf, also Kohlen, gebraucht.

Diesen Übelstand hat man vermieden, indem man die aus den Absatzkästen abfließende Lösung mit Wasser verdünnt, und zwar soweit, daß nach dem vollständigen Erkalten derselben nicht mehr Carnallit, sondern sofort hochprozentiges Chlorkalium auskristallisiert. Man vereinigt also das Auskristallisierenlassen des Carnallits und das Umlösen desselben zu einer Operation. Die Vorteile, welche man dadurch erzielt, sind augenfällig; während man vorher zwei verschiedene Laugen und zwei verschiedene Salze im Betriebe hatte, hat man es jetzt nur mit einer Lauge und einem Salze zu thun. Das auf diese Weise erzielte Chlorkalium ist so rein, daß es nach Entfernung des Chlormagnesiums durch wenig Wasser nur höchstens noch $^1/_2$ Proz. Kochsalz enthält, alles übrige ist, abgesehen von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen und von Feuchtigkeit, Chlorkalium.

In den Staßfurter Fabriken sind vorzugsweise folgende Sorten von Chlorkalium marktgängig: Die gewöhnlichste Sorte enthält 80 bis 85 Proz. Chlorkalium (entsprechend etwa 50 Proz. Kali), 15 bis 19 Proz. Kochsalz, 0—0,5 Proz. Chlormagnesium, Spuren von Schwefelsäure und bis 2 Proz. Feuchtigkeit; sie geht unter der Bezeichnung 80er Chlorkalinm;*) 5) 85er Chlorkalium mit 85—90 Proz. Chlorkalium, 3) 90er Chlorkalium mit 90—95 Proz., 4) 95er Chlorkalium mit 95—97 Proz. und 5) 97/98er Chlorkalium als die höchste Marke. Für letzteres Salz garantieren manche Fabriken, als Verschärfung, noch einen Maximalgehalt von 0,5 Proz. Kochsalz, doch hat diese Garantie, die natürlich besonders bezahlt werden muß, für den Landwirt wenig Interesse.

Die Preisfeststellung geschieht für alle Sorten Chlorkalium für den Centner zu 80 Proz., und zwar inklusive Sack, d. h. also, die

*) In älteren Preisleisten als fünffach-konzentriertes Kalisalz bezeichnet.

höheren Salze werden auf das 80er umgerechnet. Ein Beispiel wird diesen Gebrauch klar machen: Nehmen wir an, es werde für ein Chlorkalium von 95 Prozent, wie etwa jetzt der Preis ist, 7,50 Mk. inkl. Sack verlangt, so heißt das, 80 Proz. in diesem Salze kosten 7,50 Mk., folglich kosten die 95 Proz. reines Chlorkalium Mk. 8,91 der Ctr., oder 1 Ctr. mit 95 Proz. entspricht 118¾ Pfd. mit 80 Proz. Selbstverständlich steigt der Preis für den Ctr. zu 80 Proz. mit der Reinheit des Salzes; der Preisunterschied zwischen dem 80er und 98er Salz beträgt etwa 45 Pf. für den Ctr. zu 80 Proz.

Schwefelsaures Kali.

In Staßfurt hat schon eine ganze Reihe von Fabriken versucht, durch Mischung der Lösungen von Bittersalz (Kieserit) und Chlorkalium zunächst schwefelsaure Kali-Magnesia und aus letzterer schließlich schwefelsaures Kali darzustellen, doch sind alle auf eine solche Methode gegründeten Fabriken wieder eingegangen, weil das Produkt zwar sehr rein, aber zu teuer wird. Man stellt daher jetzt das schwefelsaure Kali nur noch durch Übergießen des Chlorkaliums mit Schwefelsäure in Flammöfen und Calcinieren dar. Der dabei stattfindende Prozeß, derselbe, welcher bei Darstellung vom schwefelsaurem Natron aus Kochsalz und Schwefelsäure vor sich geht, läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen: Zunächst entsteht bei gelinder Wärme unter Entwickelung von Salzsäuregas saures schwefelsaures Kali nach der Formel: $KCl + SO_4H_2 = SO_4HK + HCl$, bei Erhöhung der Temperatur wirkt dann das leicht schmelzbare saure schwefelsaure Kali auf weiter vorhandenes Chlorkalium unter nochmaliger Entwickelung von Salzsäuregas ein, wobei schließlich schwefelsaures Kali als feste Masse zurückbleibt. Dieser Vorgang wird durch die Formel

$$KCl + SO_4HK = SO_4K_2 + HCl$$ ausgedrückt.

So verführerisch es ist, die billige Schwefelsäure, welche man im Kieserit in großen Quantitäten zur Verfügung hat,*) in oben angedeuteter Weise zu verwerten, so wiegt dieser billige Preis doch nicht die bedeutende Ersparnis an Arbeitslöhnen, Kohlen und Kali auf, die man bei Verwendung der Schwefelsäure zu diesem Zweck macht. Außerdem gewinnt man bei letzterem Prozesse noch die Salzsäure, die zwar keinen hohen, immerhin aber doch überhaupt einen Wert repräsentiert.

---

*) Kieserit kostet augenblicklich etwa 40 Pfg. der Ctr. und enthält 40 Proz. wasserfreie Schwefelsäure, entsprechend etwa 80 Proz. Kammersäure (50prozent. Schwefelsäure).

Da das schwefelsaure Kali in grobstückiger Form aus dem Ofen kommt, muß es für landwirtschaftliche Zwecke erst gemahlen werden.

Wie bei Berechnung des Preises für Chlorkalium das 80er Salz als Basis gilt, wird das schwefelsaure Kali auf die Basis von 90 umgerechnet, ein Ctr. schwefelsaures Kali von 95 Proz. würde also 105½ Pfd. à 90 Proz. sein, also Mk. 9,97 kosten, wenn der Preis für 90 Proz. Mk. 8,50 beträgt. Schwefelsaures Kali mit einem garantierten Gehalte von 96 Proz, ist ungefähr 20 Pf. pro Ctr. und Basis 90 teurer, als Salz mit nur 90 Proz. Gehalt.

Schwefelsaure Kali-Magnesia.

Wir haben dieses Salz schon als Mineral unter dem Namen Schoenit kennen gelernt, doch wird es als solches nicht gefördert, dagegen wird es in großem Maßstabe aus Kainit hergestellt. Es besteht, wie schon der Name sagt, aus gleichen Äquivalenten schwefelsauren Kalis und schwefelsaurer Magnesia und enthält im kristallisierten Zustande sechs Äquivalente Wasser. Die Fabrikation desselben wird in jeder Fabrik nach einem anderen Verfahren betrieben, die aber sämtlich auf dem Prinzipe der Auslaugung des Chlormagnesiums und des Kochsalzes des rohen Kainits durch heiße Salzlösungen beruhen. Das getrocknete und gemahlene Salz enthält etwa 48 Proz. schwefelsaures Kali, entsprechend etwa 26 Proz. Kali, und wird mit einer Garantie von Maximum 2½ Proz. Chlor auf den Markt gebracht. Dasselbe ist der Landwirtschaft sehr zu empfehlen.

Nach Maercker besitzt es folgende Durchschnitts-Zusammensetzung:

Schwefelsaures Kali . .	50,4	Proz.
Schwefelsaure Magnesia .	34,0	„
Kochsalz (Chlornatrium) .	2,5	„
Wasser	11,6	„

Sein Gehalt an Kali beträgt demnach nach Maercker 27,2 Proz.

Die sogenannten Düngesalze.

In den Staßfurter Fabriken wird noch zuweilen ein sogen. Düngesalz aus anderweitig nicht zu verwertenden Abfällen dargestellt. Die gewöhnliche Grundlage für dasselbe bildet der in den Klärgefäßen (s. S. 208) sich absetzende Schlamm, da derselbe neben vielen Verunreinigungen immer noch geringe Mengen Kali enthält. Folgende Analyse giebt ein Bild von der Zusammensetzung desselben:

100 Teile geschmolzener und gemahlener Schlamm enthielten:

Unlösliches (Eisenoxyd, Sand, Gips)	6,34	entsprechend
Schwefelsauren Kalk	8,67	Kali
Schwefelsaure Kali-Magnesia ($MgSO_4 + K_2SO_4$)	16,46	5,27
Chlorkalium	11,01	6,95
Chlormagnesium	10,24	—
Kochsalz	45,51	—
Wasser und Verlust	1,77	—
	100,00	12,22 =
		19,35 KCl

oder 22,59 schwefelsaures Kali.

Ein anderes Material für diesen Zweck bietet sich in dem etwa 12 Proz. schwefelsaures Kali enthaltenen Bühnensalze (s. d.); dasselbe besteht, wie wir gesehen haben, in noch höherem Maße aus Kochsalz, als der Schlamm.

Ein drittes, reicheres, für fraglichen Zweck benutztes Salz ist das ebenfalls schon erwähnte Rinnensalz, mit etwa 50 Proz. Chlorkalium und 45—50 Proz. Kochsalz (in trockenem Zustande).

Alle diese Salze werden in gleicher Weise behandelt. Man trocknet sie in Flammöfen, indem man sie bis zum teilweisen Schmelzen erhitzt und mahlt sie auf oben beschriebener Mühle. Wer besonders sorgfältig zu Werke gehen will, siebt sein Düngesalz noch durch feine Cylindersiebe. Die Düngesalze von niedrigem Kaligehalt, meist bräunliche Mehle, kommen jetzt nach Maercker nur wenig noch in den Handel; bei Landwirten, welche niedrige Kalidünger verwenden, sind sie durch den billigeren Carnallit vollständig verdrängt worden. Das getrocknete und gemahlene „Rinnensalz" kommt jedoch noch unter dem Namen „calciniertes und gemahlenes Düngesalz" mit einer Minimal-Garantie von 27 Proz. Kaligehalt in den Handel.

In neuerer Zeit werden noch einige andere Kalifabrikate hergestellt, die jedoch ihres hohen Preises wegen noch wenig Aufahme bei der Landwirtschaft gefunden haben: Das

Kalium-Magnesium-Carbonat*)

(kohlensaure Kali-Magnesia) wird in Löderburg bei Staßfurt in den Fabriken des Salzbergwerks Neustaßfurt hergestellt und enthält nach Maercker 17—18 Proz. Kali. Es besteht vorzugsweise, wie schon der Name besagt, aus kohlensaurem Kali und kohlensaurer Magnesia und enthält nur etwa 2—3 Proz. Verunreinigungen, bestehend aus Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Es ist daher

*) Maercker, Die Kalidüngung.

ein sehr chlorarmes Fabrikat und würde sich vielleicht zur Düngung des Tabaks eignen, wenn es nicht allzu teuer wäre. Der Preis von einem Pfunde Kali darin beträgt ab Staßfurt über 28½ Pfennig, während das Pfund Kali im allerbesten schwefelsauren Kali nur etwa 17,8 Pfennige kostet.

Phosphorsaures Kali.

In Gegenden, wo geringwertige, stark eisenhaltige Phosphate billig zu haben sind, wird in neuerer Zeit Kaliumphosphat für Düngezwecke hergestellt. Die Phosphate werden mit so viel 10—15 prozentiger kalter Schwefelsäure in Rührwerken behandelt, daß sämtliche Phosphorsäure frei wird. Man erhält dann eine, nur etwas Gips enthaltende Phosphorsäurelösung, die man von dem Bodensatze abzieht. Diese Lösung wird nun bei H. und E. Albert in Biebrich nach dem Deutschen Reichspatent Nr. 69 491 mit der nötigen Menge schwefelsauren Kaliums und belgischer Phosphatkreide in Rührwerken etwa eine Stunde lang behandelt, wobei sich saures phosphorsaures Kali und Gips bildet, während Kohlensäure aus der Kreide entweicht. Die chemische Formel für diesen Vorgang ist:

$$\underset{\text{(Kaliumsulfat)}}{K_2SO_4} + \underset{\text{(Phosphorsäure)}}{2H_3PO_4} + \underset{\text{(kohlensaur. Kalk)}}{CaCO_3}$$
$$= \underset{\text{(saur. Kaliumphosphat)}}{2KH_2PO_4} + \underset{\text{(Calciumsulfat)}}{CaSO_4} + CO_2 + H_2O.$$

Der Gips wird, wie oben, durch Absitzenlassen oder durch Filtrierapparate, sogenannte Filterpressen, von der Phosphatlösung getrennt. Letztere wird eingedampft.

Bei dieser Fabrikation fällt ein Nebenprodukt ab, der Superphosphat-Gips, sehr fein verteilter Gips, der noch Phosphorsäure enthält und als Einstreu in die Ställe, zum Zwecke der Bindung des sich aus dem Stallmiste entwickelnden Ammoniaks, sehr geeignet ist. Selbstverständlich verträgt der Superphosphat-Gips keine hohe Fracht.

Das Kaliumphosphat von H. und E. Albert enthält 36—38 Proz. wasserlösliche Phosphorsäure und 26—28 Proz. Kali. Wenn es auch zweifellos ist, daß die Verbindung von Kali mit Phosphorsäure landwirtschaftlich eine der besten ist, welche es giebt, so ist doch das Verhältnis, in welchem diese beiden Stoffe im Kaliumphosphat vorhanden sind, ein unrationelles, der Kaligehalt ist zu niedrig gegenüber dem Phosphorsäuregehalt. Während in einer Zuckerrübenernte etwa 5 Mal so viel und in einer Getreideernte doppelt so viel Kali als Phosphorsäure enthalten ist, enthält das Kaliumphosphat weit mehr Phosphorsäure als Kali. Es ist trotzdem für Versuche in Weinbergen und auf

Tabaksfeldern, etwa unter Ersatz des fehlenden Kalis durch schwefelsaures Salz, sehr zu empfehlen, da es nach seiner Darstellungsweise chlorfrei ist.

Anschließend an die Beschreibung der Salze und ihrer Herstellungsweise ist zur Geschichte der Staßfurter Kalisalze noch nachzutragen, daß die erste Kalidüngerfabrik im Jahre 1861 von Dr. A. Frank begründet wurde. Dieselbe verarbeitete in diesem Jahre 47 233 Ctr. Rohsalz. Seitdem stieg die Anzahl der neuangelegten Fabriken fortwährend. Schon

1862	verarbeiteten	4	Fabriken	zusammen	408 000	Ctr.	Rohsalz*)
1863	"	11	"	"	1 288 000	"	"
1864	"	19	"	"	2 775 000	"	"
1865	"	16	"	"	1 900 000	"	"
1866	"	16	"	"	3 452 000	"	"
1867	"	16	"	"	3 350 000	"	"
1868	"	18	"	"	4 033 000	"	"
1869	"	20	"	"	4 600 000	"	"
1870	"	21	"	"	6 244 000	"	"
1871	"	25	"	"	8 064 000	"	"
1872	"	33	"	"	10 284 000	"	"

Nach Privatmitteilungen von seiten der Direktionen der betreffenden Werke wurden nach dieser Zeit gefördert

	auf d. anhalt. Werke Ctr.	auf d. preuß. Werke Ctr.	in Summa Ctr.	
1873	5 625 207	3 252 000	8 877 207	Kali-Rohsalz
1874	5 835 975	2 505 000	8 340 975	"
1875	6 857 587	3 036 000	9 893 587	"
1876	7 395 212	3 161 200	10 556 412	"
1877	9 854 093	3 912 500	13 766 593	"
1878	8 903 067	3 141 800	12 044 867	"

Da man nun im Durchschnitt rechnen kann, daß zu einem Centner Chlorkalium à 80 Proz.**) $7^1/_4$ Ctr. Rohsalz verbraucht worden sind (in früheren Jahren mehr, in den letzten Jahren in gut eingerichteten Fabriken weniger), so kann man annähernd die Produktion der Staßfurter Fabriken an reinen Kalisalzen, von Düngesalzen abgesehen, berechnen.

---

*) Einleitung zu Gruppe III des deutschen Katalogs für die Wiener Weltausstellung.

**) Hochprozentiges Salz auf 80 Proz. umgerechnet.

Es würde dieselbe betragen haben

1862	annähernd	56 275	Ctr.
1863	"	177 655	"
1864	"	382 755	"
1865	"	262 070	"
1866	"	476 135	"
1867	"	462 070	"
1868	"	556 275	"
1869	"	634 480	"
1870	"	875 035	"
1871	"	1 112 275	"
1872	"	1 418 483	"
1873	"	1 224 442	"
1874	"	1 150 479	"
1875	"	1 364 632	"
1876	"	1 456 057	"
1877	"	1 898 828	"
1878	"	1 661 361	"

Für die ersten Jahre der Kaliindustrie mögen diese Zahlen vielleicht zu hoch gegriffen sein.

Die Kainitförderung betrug nach amtlichen Angaben:

	auf d. anhalt. Werke zu Leopoldshall Ctr.	auf Gr. Agathe zu Neu-Staßfurt Ctr.*)	in Summa Ctr.
1873	121 881	—	121 881
1874	195 038	—	195 038
1875	476 379	—	476 379
1876	355 531	—	355 531
1877	609 866	310 932	920 798
1878	354 333	1 226 624	1 580 957

In der Mitte der siebziger Jahre trat infolge von Überproduktion ein Rückgang der Kalipreise ein, der die Staßfurt-Leopoldshaller Industrie zu ruinieren drohte. Das preußische und das anhaltische Salzwerk schränkten daher, um ihre eigene Existenz zu sichern, die Produktion (unter Erhöhung der Rohsalzpreise) ein, indem sie jeder der bestehenden Fabriken ein bestimmtes Salzquantum zuteilten. Zum weiteren Schutze der Industrie vereinigten sich dann später die Fabrikanten selbst, indem sie ein Syndikat gründeten, welches ausschließlich

*) incl. der nicht sehr beträchtlichen Menge geförderten Kali-Rohsalzes.

mit dem Verkaufe der Fabrikate betraut war. Der Vertrag lief mit Beginn des Jahres 1889 ab, das Syndikat hat aber während der Dauer seines Bestehens so segensreich gewirkt, daß wir es uns nicht versagen können, den Geschäftsbericht, welchen es über die Zeit seiner Thätigkeit erstattete, hier wörtlich abzudrucken. Derselbe bietet eine sehr ausführliche und interessante Fortsetzung der obigen geschichtlichen Notizen und lautet:*)

„Nachdem nunmehr die abschließenden Zahlen aus dem letzten Geschäftsjahr des erloschenen Verkaufs-Syndikats der Chlorkalium-Fabriken vorliegen, rechnen wir es zu unseren Obliegenheiten, dieselben zugleich mit einer Übersicht der gegenwärtigen Lage des Chlorkalium-Geschäfts zur Kenntnis unserer verehrlichen Kundschaft zu bringen. Diese Aufgabe ist eine um so erfreulichere, als wir auch diesmal wieder über eine im allgemeinen stetige gesunde Entwickelung unseres Geschäfts berichten können. Der Chlorkalium-Absatz betrug: im ersten Halbjahr 1888 1 081 410,37 Ctr., im zweiten Halbjahr 1888 1 298 714,43 Ctr., mithin im verflossenen Jahre zusammen 2 380 124,80 Ctr. Zur Beleuchtung dieser Absatzziffer greifen wir auf diejenigen seit dem Jahre 1884, also seit dem Bestehen des Verkaufs-Syndikats zurück. Die Ablieferungen betrugen im Jahre 1884 1 787 599 Ctr., 1885 1 939 908 Ctr., 1886 1 884 060 Ctr., 1887 2 242 879 Ctr., 1888 2 380 125 Ctr. Chlorkalium à 80 Proz. Abgesehen vom Jahre 1886, wo ein kleiner Rückgang von 55 848 Ctr. zu verzeichnen gewesen ist, weisen die vorstehenden Zahlen also einen regelmäßig zunehmenden Verbrauch von Chlorkalium nach. Von Interesse ist es natürlich, den Verbleib des Chlorkaliums zu verfolgen, und inwieweit in den verschiedenen Absatzgebieten die einzelnen Industriezweige und die Landwirtschaft an dem Verbrauche von Chlorkalium überhaupt beteiligt gewesen sind, sowie ferner zu beobachten, wo sich eine Zunahme und wo eine Abnahme des Verbrauchs gezeigt hat. Zu diesem Zwecke haben wir nicht nur die Absatzziffer des verflossenen Jahres in vorstehend angedeuteter Weise zergliedert, sondern stellen hier diesen Ziffern auch diejenigen seit dem Jahre 1885 vergleichsweise gegenüber.

---

*) Aus der Magdeburger Zeitung.

Von den durch das Verkaufs-Syndikat abgesetzten Mengen Chlorkalium verblieben in

	1885 Ctr.	1886 Ctr.	1887 Ctr.	1888 Ctr.
Deutschland	830 470	880 960	820 879	850 986
und wurden ausgeführt nach				
England	170 000	161 500	181 000	219 750
Schottland	130 000	73 200	175 000	97 288
Frankreich	125 000	136 700	262 000	254 450
Belgien und Holland	95 000	137 900	170 000	195 200
Italien	55 000	77 000	116 000	83 798
Nordamerika	455 000	337 500	368 000	549 755
Österreich und der Schweiz . .			70 000	63 400
Rußland	79 438	79 300	72 000	50 489
Spanien, Portugal und den Kolonien			8 000	15 000
Ausgeführt in Summa:	1 109 438	1 003 100	1 422 000	1 529 130

Die Verwendung der abgelieferten Chlorkaliummengen dürfte die nachstehende gewesen sein:

1. in Deutschland.

	1885 Ctr.	1886 Ctr.	1887 Ctr.	1888 Ctr.
Zur Darstellung von				
Pottasche	402 000	455 000	498 000	420 000
Salpeter	363 600	377 000	277 000	368 000
Alaun . . . . . / Chroms. Kali	44 620	32 460	33 000	43 000
Für die Landwirtschaft . .	20 250	16 500	12 879	19 986
	830 470	880 960	820 879	850 986

2. im Auslande.

	1885 Ctr.	1886 Ctr.	1887 Ctr.	1888 Ctr.
Zur Darstellung von				
Pottasche	—	—	20 000	49 600
Salpeter	431 600	397 800	478 000	494 890
Chroms. Kali	150 200	112 500	189 000	119 460
Chlors. Kali / Alaun 2c.	98 820	128 100	168 000	197 613
Für die Landwirtschaft . .	428 818	364 700	567 000	667 576
	1 109 438	1 003 100	1 422 000	1 529 139

In bezug auf den Verbrauch von Chlorkalium in Deutschland sei hier noch darauf hingewiesen, daß von den früher außerhalb des Syndikats stehenden, Chlorkalium fabrizierenden vier Firmen jährlich, je nach der Carnallitförderung, 150,000 bis 200,000 Ctr. Chlorkalium erzeugt sind, welche in eigenen Anstalten der Besitzer dieser Fabriken auf Salpeter und Pottasche weiterverarbeitet wurden, so daß sich der Verbrauch von Chlorkalium im Inlande in den letzten vier Jahren ziemlich gleichmäßig auf rund 1 000 000 Ctr. gestellt hat. Bei näherer Betrachtung dieser im ganzen fast gleichen Absatzziffern wird ersichtlich, daß gleichwohl nicht unwesentliche Schwankungen im Verbrauch für die einzelnen Erzeugnisse stattgefunden haben. Im Geschäftsgange der Pottasche-Industrie, für welche seit einer Reihe von Jahren ein gesteigerter Konsum nachgewiesen werden konnte, machte sich zum Nachteil desselben eine allgemeine Unsicherheit geltend, und hat diese denn auch zur Folge gehabt, daß der Verbrauch von Chlorkalium für besagten Industriezweig im letzten Jahre um 78 000 Ctr. hinter demjenigen des Jahres 1887 zurückgeblieben ist. Hoffentlich werden sich die Verhältnisse zum besten des Geschäfts bald vollständig klären. Vorerwähnter Ausfall ist für uns durch einen schlankeren Geschäftsgang bei den Salpeterfabrikanten wieder eingebracht; denn während wir im vergangenen Jahre über eine Abnahme des Konsums bei der Darstellung von Salpeter in Deutschland von 100 000 Ctr. berichten mußten, freut es uns, heute mitteilen zu können, daß unser Absatz für diese Zwecke gegen 1887 um 91 000 Ctr. Chlorkalium gewachsen ist und somit die Höhe des Jahres 1886 nahezu wieder erreicht hat. Die deutsche Landwirtschaft bezieht nach wie vor nur ganz geringe Mengen Chlorkalium, und wenn auch erwähnenswert ist, daß der Verbrauch im Jahre 1888 um 7000 Ctr. größer als im Vorjahre war, so muß derselbe leider immer noch als ein verhältnismäßig sehr geringer bezeichnet werden. Die eigentliche Zunahme des Chlorkalium-Verbrauchs ist nach dem Gesagten also im Auslande zu suchen, und zwar hat sich die Ausfuhr mit Ausnahme derjenigen nach Schottland und Österreich nach allen ausländischen Absatzgebieten gesteigert. In England nimmt der Verbrauch, wenn auch nur langsam, so doch ganz regelmäßig zu; dagegen haben wir in Schottland einen nicht unerheblichen Ausfall zu beklagen, welcher in der regeren Nachfrage nach chromsaurem Natron bei Vernachlässigung von chromsaurem Kali seinen Grund hat. Unser Absatz nach Frankreich hat im letzten Jahre zwar keine weitere Zunahme erfahren; da derselbe seit 1885 aber um 125 000 Ctr. gleich 100 Proz. gewachsen ist, so dürften die auf diesem Gebiete erzielten Erfolge gleichwohl befriedigen. Der Verbrauch in Belgien und Holland ist ganz regelmäßig gewachsen; derselbe betrug 1885 nur 95 000 Ctr., im letzten Jahre dagegen 195 200 Ctr., so daß die Zunahme 100 Proz. übersteigt. Nach Italien ist die Ausfuhr im letzten Jahre um 33 000 Ctr.

kleiner als im Jahre 1887 gewesen, doch darf hierbei nicht übersehen werden, daß unser Export dahin im Jahre vorher von 77000 auf 116000 Ctr. gestiegen war, sowie daß das Geschäft namentlich mit den landwirtschaftlichen Kreisen dieses Landes noch ziemlich neu und bei weitem nicht so geregelt ist, wie man dies z. B. von Frankreich und Belgien sagen kann. Der Absatz nach Nordamerika bildet für das Chlorkalium-Geschäft einen Faktor, welcher die jährliche Gesamtabsatzziffer wesentlich in der einen oder anderen Weise beeinflußt. Die Ausfuhr dahin betrug im letzten Jahre 549755 Ctr., ist demnach fast um 200000 Ctr. größer, als im Jahre vorher und übersteigt auch die bis dahin erreichte höchste Absatzziffer von 1885 noch um 100000 Ctr. Der Chlorkalium-Verbrauch in Österreich-Ungarn ist nicht gewachsen. Es liegt dies zum großen Teil an den Zollbestimmungen, welche früher bestanden und die Einfuhr von Chlorkalium in Österreich, soweit dasselbe nicht zu technischen Zwecken benutzt werden sollte, erschwerte und somit eine ausgedehnte Verwendung von Kalisalzen zu landwirtschaftlichen Zwecken unmöglich machte. Diese Verhältnisse haben sich indessen jetzt gebessert, aus welchem Grunde das Syndikat eine Agentur in Wien errichtet hat, welcher es obliegt, die landwirtschaftlichen Kreise Österreich-Ungarns über die Anwendung von Kalisalzen zu Düngezwecken zu belehren und den Verbrauch auf diese Weise zu fördern. Es sind aber grade in Österreich noch Schwierigkeiten aller Art zu überwinden, so daß ein durchschlagender Erfolg erst mit den Jahren zu erhoffen sein wird. Das Verbrauchsfeld in Rußland ist ein beschränktes, und war bislang alle Mühe vergeblich, Chlorkalium zu landwirtschaftlichen Zwecken, wenigstens in größeren Mengen dahin abzusetzen. Das von uns nach Rußland verkaufte Chlorkalium geht fast ausschließlich nach Petersburg und Riga und wird auf Salpeter und andere chemische Erzeugnisse verarbeitet. In Spanien, Portugal und den Kolonien ist unser Absatz im letzten Jahre von 8000 auf 15000 Ctr. gestiegen; wenn diese Zahlen auch zu klein sind, um das Resultat eines Geschäftsjahres wesentlich zu beeinflussen, so sind sie doch wichtig genug, um hervorgehoben zu werden. Diese letzteren jetzt für uns noch unbedeutenden Absatzgebiete werden mit den Jahren ohne Zweifel an Wichtigkeit gewinnen; freilich wird es noch vieler Mühe bedürfen, um in denselben das Verständnis für die Kalidüngung in dem Maße zu wecken, wie es für die hiesige Industrie wünschenswert erscheint. Wie bei früheren ähnlichen Anlässen gestatten wir uns zum Schluß noch einige Mitteilungen über die gegenwärtige Geschäftslage sowie über die Hoffnungen, welche wir an den ferneren Verlauf des diesjährigen Geschäfts knüpfen. Unsere bis jetzt abgeschlossenen Verkäufe beziffern sich einschließlich einiger aus dem vergangenen Jahre übernommenen Lieferungsverpflichtungen auf rund 2575000 Ctr. Chlorkalium à 80 Proz. Hierzu sind ferner zu rechnen 125000 Ctr.

Chlorkalium à 80 Proz., welche von den drei für den eigenen Bedarf arbeitenden Chlorkaliumfabriken dargestellt werden dürften, so daß ein Absatz von 2 700000 Ctr. fest gesichert ist. Der laufende Bedarf hat uns jährlich immer noch Aufträge in Höhe von 300 000 bis 500 000 Ctr. Chlorkalium zugeführt, und wenn wir bereits bei den abgeschlossenen namhaften Verkäufen auch nicht auf sehr große Nachbestellungen zählen, sondern die kleinste der früheren Erfahrungsziffern in unsere Rechnung aufnehmen, so mußte selbst hiernach der Absatz von Chlorkalium die Höhe von annähernd 3000000 Ctr. in diesem Jahre erreichen. Durch den ziemlich lange andauernden Winter und die damit verbundenen Verkehrsstockungen auf der Elbe konnte sich das Frühjahrsgeschäft auch in diesem Jahre erst spät entwickeln; nachdem die Flußschiffahrt nun aber wieder eröffnet ist, werden belangreichere Verfügungen gegen die Jahresabschlüsse nicht ausbleiben, so daß die angesammelten Bestände in Kürze auf ihr natürliches Maß zurückgeführt sein werden und eine Erhöhung der Carnallitförderung im Laufe des Frühjahrs sich als notwendig erweisen wird. Wie wir bereits im November v. J. Ihnen mitzuteilen die Ehre hatten, sind unserem auf breiterer Grundlage wiedererrichteten Verkaufssyndikat sämtliche Erzeugnisse der Kali-Industrie mit einem Kaligehalte von 20 Proz. aufwärts unterstellt worden, und vereinigt sich also jetzt auch das Geschäft im hochprozentigem schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Kali-Magnesia, calcinierten Düngesalzen in unseren Händen, über welches wir Ihnen künftig ebenfalls berichten werden. Verkaufs-Syndikat der Kaliwerke."

Das Verkaufs-Syndikat hat auf die ganze Entwickelung der Kali-Industrie einen so segensreichen Einfluß ausgeübt, daß es noch heute in voller Kraft besteht, trotzdem jede neue größere Bergwerks- und Fabrik-Anlage, wie sich im Laufe der Jahre mehrfach gezeigt hat, die Anregung zur Sprengung desselben gegeben hat. Wie sich, nicht ohne das Verdienst des Syndikats, seit dem Bestehen desselben der Kalisalzverbrauch in der Landwirtschaft erhöht hat, zeigt nachstehende Zusammenstellung Maercker's:

Jahr	Kainit Centner			Carnallit und Bergkieserit Centner		Schwefels. Kali Centner		Schwefelsaure Kali-Magnesia Centner	
	Deutschland	Ausland	Davon Nordamerika	Deutschl.	Ausland	Deutschl.	Ausland	Deutschl.	Ausland
1882	608 770	1 805 266	—	—	—	—	—	—	—
1883	962 766	3 063 994	—	—	—	—	—	—	—
1884	972 870	2 193 116	—	—	—	—	—	—	—
1885	1 017 402	2 872 358	—	—	—	—	—	—	—
1886	1 316 708	2 101 068	—	—	—	—	—	—	—
1887	1 689 866	1 785 870	—	—	—	—	—	—	—
1888	2 104 738	2 841 210	—	—	—	—	—	—	—
1889	3 006 836 *)	2 262 178 *)	1 433 200	754 926	7 634	37 778	86 450	19 522	178 200
1890	3 560 590 *)	2 539 682 *)	1 573 100	691 480	7 462	64 542	194 400	24 546	210 204
1891	4 800 016 *)	3 470 152 *)	2 304 900	777 862	11 026	95 168	266 440	27 434	221 620

*) einschließlich Sylvinit.

Die Kalisalze in der Landwirtschaft.

Seit dem ersten Erscheinen dieses Werkchens sind in den Anschauungen über die Düngung mit Kalisalzen große Wandlungen vor sich gegangen. Während früher der Landwirt sich nur sehr zaghaft und mit Mißtrauen an diese Salze heran wagte, werden jetzt Mengen derselben aufgestreut, die man sonst für unbedingt verderblich gehalten hätte. Man hat eben im Laufe der Jahre erkannt, daß eine Zufuhr von Kali für die Pflanzen bei unserer intensiven Kultur eine Notwendigkeit ist und hat sich durch Mißerfolge nicht abschrecken lassen, immer neue Versuche zu machen.

Sehen wir uns die Aschentabelle S. 4 und die Erntetabelle S. 27 an, so finden wir, daß die Pflanzen im allgemeinen einen weit höheren Gehalt an Kali, als an Phosphorsäure haben, und können daraus schließen, daß ihr Bedarf an diesem Stoffe ein sehr hoher sein muß. Wenn trotzdem früher die Düngung mit Kalisalzen, auch mit den reinen Salzen, häufig Mißerfolge ergab, so ist dies dadurch zu erklären, daß die ersten Versuche mit demselben naturgemäß in den intensivsten Wirtschaften angestellt wurden; diese aber haben an sich schon sehr kalireiche Böden, auf denen eine Zufuhr von Kali wirkungslos sein mußte, während die übelen Nebenwirkungen der Verunreinigungen desselben oft voll zur Wirkung kamen. Daß die Düngung mit reinen Kalisalzen auf dazu geeigneten Böden von gutem Erfolge ist, hat schon 1873 Herr S. Guradze auf Kottlischowitz bei Tost durch Versuche bewiesen*) und zwar für Kartoffeln. Derselbe hat schon damals gefunden, daß Chlorkalium weniger gute Resultate ergiebt, als schwefelsaures Kali und ich gab deshalb schon damals den Rat, das erstere Salz seines Chlorgehaltes wegen im Herbste oder besser noch zur Vorfrucht auszustreuen, was heute überall für ganz selbstverständlich gilt.

*) Der Landwirt, 1874.

Auch Drechsler hat Versuche mit reiner Kalidüngung angestellt und zwar mit dem auf S. 104 besprochenen Kali-Natron-Salpeter. Nachstehend die Resultate seiner Versuche:

	Düngung f. 20 qm Stickstoff g	Düngung f. 20 qm Kali g	Düngung für 1 a Stickstoff kg	Düngung für 1 a Kali kg	Rohernte auf 20 qm kg	Verlust für Schmutz und Köpfe kg	Reinernte auf 20 qm kg	Ernte auf 1 a kg	Der Saft zeigte Saccharometergrade	Der Saft zeigte Polarisationsgrade	Der Saft zeigte Zuckergehalt %	Der Saft zeigte Reinheitskoëffizient	Ernte an Zucker auf 1 a kg
Runkelrüben.													
1. Ungedüngt . .	—	—	—	—	139	15	124	620	—	—	—	—	—
2. 1 kg Natron-Kali-Salpeter	143	159	0,71	0,78	208	23	185	925	—	—	—	—	—
3. 1 kg Natron- „	152	—	0,75	—	183	20	163	815	—	—	—	—	—
Zuckerrüben.													
4. Ungedüngt . .	—	—	—	—	123	13,5	109,5	547	13,8	37,8	10,25	74,28	56,0
5. 1 kg Natron-Kali-Salpeter	143	159	0,71	0,78	127	14	113	565	15,7	46,0	12,36	78,73	69,8
6. 1 kg Natron- „	152	—	0,75	—	143	16	127	535	14,2	40,3	10,89	76,69	69,1

Bei den Futterrüben hat daher die Kalidüngung das Erntegewicht erhöht, bei den Zuckerrüben dagegen zeigt sich ein Ausfall im Erntegewichte, doch ist die pro Ar erzeugte Zuckermenge eine höhere. Der Einfluß des Kalis auf den Zuckergehalt der Rüben zeigt sich dabei in noch günstigerem Lichte, wenn man den Reinheitsquotienten mit in Betracht zieht, der bei den Kalirüben ebenfalls ein höherer ist. Berechnet man für Parzelle 4, 5 und 6 die Wertzahl der Rüben durch Multiplikation des Zuckergehaltes mit dem Quotienten, so enthält man

bei Parzelle 4 7,61
„ „ 5 9,73
„ „ 6 8,35

Da die Wertzahl aber annähernd die Menge von Zucker darstellt, die man aus den Rüben gewinnen kann, so würde sich die Ernte an gewinnbarem Zucker berechnen

		für den Ar kg	für den Hektar kg
für ungedüngt	auf	41,62	4162
„ Natron-Kali-Salpeter	„	54,87	5497
„ Natron-Salpeter	„	53,02	5303

Die Differenz an geerntetem, gewinnbarem Zucker zu gunsten der Kalidüngung ist daher keine unbeträchtliche. Der Ausfall im Erntegewichte gerade für die Zuckerrüben ist zwar auffallend, doch bezeichnet Drechsler selbst seine Versuche als Vorversuche, jedenfalls ist durch dieselben der Irrtum widerlegt worden, daß Kalidüngung den Zuckergehalt der Rüben herabdrücke.

Ob die Versuche fortgesetzt sind, ist mir unbekannt.

Mit Kartoffeln hat A. Stöckhardt in Tharandt langjährige Kali-Düngungsversuche gemacht, die folgendes Resultat ergaben:

Düngung für den Acker	Ertrag an Knollen	Stärkegehalt	Ertrag an Stärke
ungedüngt	4840 Pfd.	23,2 Proz.	1122 Pfd.
mit 600 Pfd. Chlorkalium	8850 „	20,6 „	1823 „
„ 600 „ schwefels. Kali	11150 „	21,6 „	2407 „

Stöckhardt schließt aus zwölfjährigen Versuchen, daß alle Chlorverbindungen die Stärkebildung der Kartoffeln schädigen. Die günstige Wirkung der Kalidüngung auf den Ernteertrag ist jedenfalls in die Augen fallend.

Alle die angestellten Versuche leiden aber an einem Mangel, nämlich an der Einseitigkeit der Düngung; meiner Ansicht nach wären dieselben anders ausgefallen, wenn man die Versuchsfelder von vornherein gleichmäßig mit Phosphorsäure und Stickstoff gedüngt hätte, da die Kalidüngung erst dann ihre volle Wirkung zeigen kann, wenn die Pflanze auch die übrigen Nährstoffe in reichlichem Maße vorfindet. Derartige Düngungsversuche hatte ich im Jahre 1879 angestellt; dieselben sind veröffentlicht in der inzwischen wieder eingegangenen „Zeitschrift für das Düngerwesen" von O. Cordel: Zu Versuchsfeldern wurden vollständig ebene, nicht zu kleine und seit einer langen Reihe von Jahren zusammenhängend bewirtschaftete Pläne ausgesucht, welche in je vier Teile eingeteilt wurden. Von diesen Parzellen wurde eine ungedüngt gelassen, die zweite erhielt 94 Pfd. Kali in Form von 90prozentigem schwefelsaurem Kali, d. h. 193 Pfd. des letzteren, die dritte 94 Pfd. Kali in Form von 98prozentigem Chlorkalium, also 152¼ Pfd. des letzteren, und die vierte 752 Pfd. Kainit, also ebenfalls 94 Pfd. Kali pro Morgen. Diese Salze wurden im Oktober mit dem Dampfpfluge auf 13 Zoll eingepflügt. Im Frühjahre erhielten sämtliche Parzellen 40 Pfd. Phosphorsäure und 40 Pfd. Stickstoff pro Morgen, also eine sehr reichliche Düngung mit diesen Stoffen. Diese Frühjahrsdüngung wurde, wie gesagt, angewandt, um sicher zu sein, daß die Versuche nicht etwa wegen Mangel an Phosphorsäure und Stickstoff im Boden verunglückten. Ich nahm verhältnismäßig große Pläne, weil sich auf diesen der Dünger gleichmäßiger verteilen läßt und weil auch bei der Aberntung derselben die einzelnen Parzellen sorgfältiger auseinander gehalten werden können.

Es wurden fünf verschiedene Pläne in angegebener Weise behandelt, die in ganz verschiedenen Teilen der Flur*) lagen. Keines der Versuchsfelder befand sich in frischem Dünger, eines derselben hatte sogar seit fünf Jahren keinen Stallmist erhalten.

Die Resultate des Versuchs waren folgende:

I. 4 Morgen in der Aue, geteilt in 4 Parzellen à 1 Morgen

	Ertrag pro Morgen	
1. ungedüngt	144,09	Ctr. Zuckerrüben
2. mit schwefels. Kali .	159,61	„ „
3. mit Chlorkalium . .	168,55	„ „
4. mit Kainit	194,27	„ „

II. Am langen Stein, 31 Morgen

1. ungedüngt	122,24	Ctr. Zuckerrüben
2. mit schwefels. Kali .	132,49	„ „
3. mit Chlorkalium . .	122,65	„ „
4. mit Kainit	99,94	„ „

III. Drellberg, 114 Morgen in 2 Parzellen à 57 Morgen

1. ungedüngt	89,18	Ctr. Zuckerrüben
2. mit Chlorkalium . .	99,37	„ „

IV. Frosts und Heuers Plan, 126 Morgen in 4 Parzellen, davon 51 Morgen ungedüngt und 3 mal 25 Morgen gedüngt

1. ungedüngt	86,07	Ctr. Zuckerrüben
2. mit schwefels. Kali .	94,78	„ „
3. mit Chlorkalium . .	86,91	„ „
4. mit Kainit	100,17	„ „

Von allen Plänen ist nur bei Plan II ein Mißerfolg der Düngung mit Kainit zu verzeichnen gewesen, im übrigen ist jedesmal ein Mehrertrag eingetreten. Den höchsten Ertrag zeigte meist der Kainit; ich vermute, weil er sehr früh im Herbste eingepflügt wurde und den Untergrund gedüngt hat.

Trotzdem durch alle diese Versuche ein Erfolg der Kalidüngung strikte nachgewiesen war, führte sich dieselbe doch nur langsam ein. Erst als man auf den kalihungrigen Moor- und Sandböden mit der Kalidüngung begann und Ernten von ungeahnter Größe machte, dehnte sich dieselbe bald mehr und mehr aus; jetzt zweifelt wohl kein Landwirt mehr an dem Werte derselben. Auf Moor- und Sandböden, die nur 0,01—0,05 Proz. in kalter Salzsäure lösliches Kali enthalten, ist eine rationelle Bewirtschaftung ohne Kalidüngung heute

*) Gänsefurt bei Hecklingen in Anhalt.

überhaupt nicht mehr möglich,*) auf lehmigem Sandboden, mit 0,05—0,10 Proz. in kalter Salzsäure löslichem Kali, reagieren kalibedürftige Gewächse unbedingt auf Kalidüngung, auf sandigem Lehmboden und auf Lehmboden mit 0,10—0,40 Proz. Kali versagt die Kalidüngung noch vielfach, wenn nicht jahrelanger starker Anbau sehr kalibedürftiger Pflanzen den Vorrat im Boden stark vermindert hat. So haben sich die Kalisalze von den armen Böden aus auf die besseren ausgedehnt und werden bei der alljährlich steigenden kaliverzehrenden intensiven Kultur nach und nach auch die besten Böden erobern.

Außer den allgemein bekannten Kalipflanzen: Tabak, Futter- und Zuckerrüben, Kartoffeln und Cichorien sind es besonders die Futter- und Wiesenpflanzen, welche für Kalidüngung sehr dankbar sind. Diese Pflanzen sind es meist auch, bei welchen der Landwirt mit derselben beginnt, weil er durch dieselben, ohne Fehlschläge befürchten zu müssen, am leichtesten seinen Kalivorrat im Boden vermehren kann.

Für intensive Wirtschaften reicht aber diese Art der Kalizufuhr bei weitem nicht aus; für solche Wirtschaften berechnet Maercker die jährlich notwendige Menge auf $3^1/_2$—4 Ctr. Kainit oder $43^3/_4$—50 Pfd. Kali pro Morgen, wobei er das im Stallmist dem Acker zugeführte Kali als notwendige Vermehrung des Vorrates im Boden rechnet, also nicht in Ansatz bringt.

Wir kommen nun zu der für die Tendenz dieses Büchleins wichtigsten Frage: **Welche** Kalisalze soll der Landwirt zur Düngung verwenden?

In den früheren Ausgaben dieser Schrift bin ich mit großer Entschiedenheit gegen diejenigen Düngesalze aufgetreten, welche von den Kalifabriken unter schönen, aber falschen Namen den Landwirten angeboten wurden, und ich glaube auch mit Erfolg; die Namen rohes schwefelsaures Kali, präparierter Kainit u. s. w. sind aus den Preislisten verschwunden; wenn der Landwirt heute geringwertige Fabrikate kauft, die nach Maercker jetzt kaum noch auf den Markt kommen, so weiß er wenigstens sicher, was er kauft.

Ein Erfolg aber, den ich angestrebt habe, ist bis jetzt, in Deutschland wenigstens, noch nicht eingetreten, doch hoffe ich ihn noch zu erleben, nämlich die Verdrängung der niedrigen, Kochsalz und Chlormagnesium enthaltenden Salze durch die reineren Fabrikate. Die ganz ungemeine Vermehrung des Kalisalzverbrauches hat sich, nach Maercker's Zusammenstellung S. 227, nicht auf die reinen Salze, sondern vorzugsweise auf die rohen Bergprodukte, Kainit und Carnallit, erstreckt, ob mit Recht, werden wir später sehen.

---

*) Maercker: Kalidüngung.

Wie wir aus den in diesem Abschnitte enthaltenen Analysen der Kalisalze ersehen, enthalten dieselben zum großen Teile Kochsalz, Chlormagnesium u. s. w. als Nebenbestandteile. Maercker berechnet für jedes derselben in seinem schon erwähnten Buche den Gehalt an Chloriden; ich halte es für besser, dieselben nicht nach dem Gehalte an Chlorverbindungen, sondern nach dem Gehalte an Chlor und dessen Verhältnis zum Kaligehalte zu beurteilen, weil die verschiedenen Chloride sehr verschiedene Mengen an Chlor enthalten. Legt man dabei die Maerckerschen Durchschnitts-Analysen zu Grunde, so erhält man folgende Tabelle:

Bezeichnung des Salzes	Gehalt an Kali (K_2O) Proz.	Gehalt an Chlor Proz.	Auf 100 Teile Kali kommen Chlor Teile	1 Pfd. Kali kostet ab Staßfurt Pfg.
Bergkieserit	7,44	34,67	466,0	7,5 excl. Sack*)
Carnallit	9,78	37,03	378,6	5,3 „ „ *)
Gewöhnliches Düngesalz (nach meiner Analyse S. 217) . . .	12,22	30,53	250,0	12,5 „ „
Kainit	12,76	31,21	244,5	6,5 „ „ *)
Sylvinit	23,04	44,39	192,7	6,5 „ „ *)
Besseres Düngesalz	31,55	52,33	165,9	12,5 incl. Sack
Chlorkalium (80 Proz.)	52,05	48,68	93,5	14,11 „ „
„ (90 „)	58,37	47,67	81,6	14,41 „ „
„ (98 „)	61,84	46,95	75,9	15,00 „ „
Schwefels. Kali-Magnesia . .	27,22	1,52	5,5	16,10 „ „
Schwefelsaures Kali (90 Proz.)	49,93	2,23	4,5	17,43 „ „
„ „ (96 „)	52,68	0,56	1,0	17,85 „ „
Kalium-Magnesium-Carbonat	17—18	?	—	28,60 „ „

In dieser Tabelle scheiden sich ganz scharf die rohen Bergprodukte und die geringwertigen Fabrikate von den reineren Salzen, erstere haben auf 100 Teile Kali wesentlich über 100 Teile Chlor, während selbst das nur aus Chloriden bestehende Chlorkalium weniger Chlor als Kali enthält.

Wenn man auch heute hinsichtlich der Nebensalze, besonders der Chloride, nicht mehr so bedenklich ist wie früher, so kann denselben doch eine tief eingreifende Wirkung auf den Ackerboden nicht abgesprochen werden. Wie bekannt, wird Kali von demselben sehr kräftig absorbiert; bei diesem Vorgange sind nicht, wie bei der Phosphorsäure der kohlensaure Kalk, die kohlensaure Magnesia und die anderen auf S. 90 angeführten basischen Stoffe thätig, sondern die im Boden vorhandenen sogenannten Zeolithe, in Säuren leicht lösliche Ver-

*) mit $2^1/_2$ Proz. Torfmehl.

bindungen der Kieselsäure mit Kalk, Magnesia, Natron, Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. Treffen diese mit Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali zusammen, so tritt das Kali in dieselben ein, während andere basische Stoffe aus denselben austreten und sich mit dem Chlor des Chlorkaliums oder der Säure des schwefelsauren Kalis verbinden. Es wird sich also im ersteren Falle z. B. Chlorcalcium, im letzteren Gips bilden. Da das Chlorcalcium in Wasser leicht löslich ist, geht es in das Grundwasser, verschwindet also aus dem Boden. Dies entspricht genau der Beobachtung, daß Kalisalzdüngung (man düngt ja jetzt mit Vorliebe mit stark chlorhaltigen Salzen) auf den Boden entkalkend wirken.

Bei der Kalidüngung, wie sie jetzt geübt wird, ist daher eine Zufuhr von Kalk eine unerläßliche Bedingung. Es ist zweifellos, daß auch die chlorhaltigen Nebensalze den Boden entkalken; Chlormagnesium z. B. zersetzt sich mit im Boden vorhandenem kohlensaurem Kalke in kohlensaure Magnesia und Chlorcalcium, welches verschwindet, während vielleicht dem Kochsalze eine Einwirkung auf die Kieselsäureverbindungen des Bodens nicht abzusprechen ist. Nach Maercker ist daher die Zufuhr von Kalk bei der Kalidüngung unbedingt nötig; derselbe verlangt mindestens ebenso viel gebrannten Kalk pro Morgen, als man Kalisalz aufgestreut hat. Fleischer hält 15 Ctr. Kalk pro Morgen für nötig. Für Moorboden hat die gleichzeitige Anwendung von Kalk noch einen besonderen Grund. Nach Fleischer trennt Moorboden die Basen der Kalisalze von ihren Säuren, sodaß derselbe nach der Düngung freie Salzsäure enthält, die vernichtend auf die Pflanzen wirken würde, wenn man nicht Kalk zuführt. Auch sonst verhindert Kalk ungünstige Nebenwirkungen der Kalisalze; die Kali-Rohsalze haben die üble Eigenschaft, die Salpeterbildung im Boden (s. S. 121) zu verlangsamen. Holdefleiß hat letztere bei Versuchen mit Stallmist durch Kalisalze ganz aufgehoben. Wie wichtig aber diese Salpeterbildung für die Ernährung der Pflanzen ist, wissen wir, wir wissen auch, daß man dieselbe durch Zufuhr von Kalk befördert, also auch hier ein Grund für die Anwendung desselben.

Daß die Nebensalze der Kali-Rohsalze auf die Bodenbestandteile lösend wirken, geht daraus hervor, daß dieselben auch ohne Kali die Ernteerträge erhöhen. Lawes & Gilbert haben darüber langjährige Versuche angestellt:

Die Versuchs-Parzellen erhielten jährlich eine Grunddüngung von 450 kg Ammoniaksalz und 350 kg Superphosphat und zwar vom Jahre 1854 an,*) dazu nachstehende Mengen von Salzen in Kilogrammen für den Hectar

*) Vergl. Maercker: Kalidüngung.

Ernte im Durchschnitte der Jahre in Kilogrammen pro Hectar:

	1852—1870		1871—1889		1890	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Stroh
keine Salze	1868	3404	1417	2543	2036	3737
400 kg schwefelsaures Natrium	2295	4114	1789	3190	2500	4585
225 „ „ Kalium .	2277	4240	1883	4674	2775	5602
300 „ „ Magnesium	2289	4051	1882	3391	2369	4333

Die Erhöhung der Ernte durch die kalifreien Salze war anfangs also ebenso groß, wie die durch schwefelsaures Kali, gegen Schluß der Periode, nachdem nämlich der Boden kaliärmer geworden war, besonders aber im Jahre 1890 übertrifft die Wirkung des Kalisalzes die der kalifreien Salze wesentlich.

Auch Wagner hat zu beweisen versucht, daß die Wirkung der reinen Kalisalze mindestens nicht höher ist, als die der rohen; er erntete auf

ungedüngt	104,3
mit 450 kg Kainit pro Hectar	125,2
„ 150 „ Chlorkalium „	125,3.

Nach Maercker ist daher die Frage, ob rohe oder reine Kalisalze zur Düngung verwendet werden sollen, nur eine Frage der Kosten für das Pfund Kali an der Verbrauchsstelle. Eine einfache Rechnung unter Berücksichtigung der auf S. 233 befindlichen Zusammenstellung würde dann ergeben, daß 80er Chlorkalium mit Carnallit erst konkurrieren kann, wenn die Fracht für den Waggon à 200 Ctr. etwa 212 Mk. beträgt, mit Kainit gar erst bei 257 Mk. Fracht; dagegen ist es dem ordinären Düngesalze schon bei 51½ Mk. Fracht überlegen, weil dasselbe verhältnismäßig teuer ist.

Ich halte den Kostenpunkt jedoch nicht für den einzig entscheidenden; ich halte die jetzt so beliebte ungemessene Zufuhr der Nebensalze für unzweifelhaft bedenklich. Wenn die kalifreien Salze bei Lawes und Gilbert fast höhere Ernten gegeben haben, als das reine Salz, so müssen sie die im Boden befindlichen Nährstoffe beweglich und den Pflanzen zugänglich gemacht haben. Der Boden ist daher zweifellos beraubt worden, was sich auch darin zeigt, daß die späteren Ernten auf den mit Kalisalz gedüngten Parzellen bedeutend höher waren, als auf denen ohne Kalisalz. Noch schlimmer wäre dieses Ausrauben des Bodens wahrscheinlich ausgefallen, wenn die Versuchsansteller anstatt schwefelsaurer Salze Chloride verwandt hätten, weil dann auch der Kalk ausgewaschen worden wäre. Es ist dabei durchaus nicht ausgeschlossen, daß die Pflanzennährstoffe, dabei auch die Phosphorsäure des Bodens so löslich gemacht werden, daß sie im Grundwasser verschwinden.

Bei der Düngung mit Carnallit oder Kainit muß offenbar dasselbe vor sich gehen, wie bei der Düngung mit den Nebensalzen allein; die verhältnismäßig geringe Menge reines Kalisalz in denselben ist in ihrer Wirkung auf den Boden verschwindend gegen die der Nebensalze.

Es wäre ein verdienstvolles Unternehmen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen, wenn sie diese Verhältnisse prüfen würden, wenn sie feststellen würden, ob bei der Düngung mit rohen Kalisalzen Pflanzennährstoffe im Drainagewasser weggehen. Vielleicht finden sie, daß sich unter diesen auch Phosphorsäure befindet, da wir wissen, daß phosphorsaurer Kalk in vielen Salzlösungen löslich ist, vielleicht finden sie auch, daß im Grundwasser ebensoviel Kali verschwindet, als man oben aufgestreut hat und daß daher bei Verwendung der rohen Salze die Kalidüngung als solche nur eine Täuschung war.

Vielleicht wird man trotz der höheren Kosten zur reinen Kalidüngung zurückkehren, wenn man die ausraubende Thätigkeit der Nebensalze gefühlt hat.

Es bleiben uns nun nur noch einige Worte über die chlorfreien Kalisalze, die schwefelsaure Kali-Magnesia, das schwefelsaure Kali, die kohlensaure Kali-Magnesia (Kalium-Magnesium-Carbonat) und das phosphorsaure Kali.

Während die meisten unserer Kulturpflanzen die Chlorverbindungen durchaus gut vertragen, hat bei einzelnen die Düngung mit Chloriden Mißerfolge ergeben, besonders beim Tabak, dem Wein und unter gewissen Bedingungen auch bei der Zuckerrübe. An sich gedeiht ja der Tabak ganz gut mit Chlorkalium, er nimmt aber dabei soviel Chloride auf, daß die Asche leicht schmelzbar wird. Mit Chlorkalium oder Chlornatrium gedüngter Tabak brennt nicht, sondern kohlt, weil die schmelzenden Chloralkalien die Tabakskohle einhüllen und den Zutritt der Luft von derselben abhalten. Es ist sogar noch nicht einmal unbedingt sicher festgestellt, ob sich die schwefelsauren Salze zur Düngung eignen und ob nicht salpetersaures oder kohlensaures Kali das beste Düngemittel für Tabak ist.

Bei Wein und Zuckerrüben hat man bemerkt, daß durch Düngung mit Chloriden der Zuckergehalt geringer wird; bei Zuckerrüben kann man, weil sie nur einen Sommer zu wachsen haben, vorbeugen, indem wenn man die Kalidüngung, wie ich schon früher vorgeschlagen habe, im Herbst, besser noch zur Vorfrucht, anwendet. Für die Düngung des Weines aber ist man auf die teureren Salze, das schwefelsaure und phosphorsaure Kali und die schwefelsaure Kali-Magnesia beschränkt. Die kohlensaure Kali-Magnesia kommt wohl bis jetzt als Dünger nicht in Betracht, da sie noch viel zu teuer ist; auch das phosphorsaure Kali hat sich bis jetzt wohl aus demselben Grunde noch nicht recht eingeführt.

Es erübrigt uns noch einige Worte über sonstige kalihaltige Düngestoffe zu sagen: Wenn auch in den meisten Wirtschaften die Kaliausfuhr

die Einfuhr überwiegt, sodaß also ein Ersatz des Ausgeführten mit der Zeit sich als unabweisbar herausstellen dürfte, so giebt es doch auch solche, bei denen das umgekehrte Verhältnis stattfindet. Es sind dies diejenigen, welche mit einer Melassebrennerei oder einer Melasse-Entzuckerungs-Anstalt verbunden sind, selbstverständlich aber nur dann, wenn die Schlempe oder Elutionslauge auf den Acker gefahren und nicht in Form von Schlempekohle an die Pottaschefabriken verkauft wird. Es könnte sich nun fragen, ob es nicht rationell wäre, wenn dies letztere geschieht; der Landwirt würde dann doch ein teures Kalisalz (kohlensaures Kali) industriell verwerten und könnte den Kaliersatz durch Ankauf von Staßfurter Salzen bewerkstelligen. Bei genauerer Betrachtung der Sache findet man aber, daß sich der Landwirt dadurch schädigt. Abgesehen davon, daß das Kalisalz sich in der Melasseschlempe in Verbindungen befindet, in denen es auf die Pflanzen ganz vorzüglich wirkt, nämlich in Verbindung mit organischen Säuren, so enthält dieselbe neben dem Kali auch noch andere landwirtschaftlich wertvolle Stoffe, die der Wirtschaft beim Verkaufe von Schlempekohle verloren gehen. Der wichtigste derselben ist der Stickstoff. Wie wir aus der Tabelle S. 27 ersehen können, enthält die Melasseschlempe in 1 cbm 33,5 Pfd. Kali und 8,4 Pfd. Stickstoff. Da letzterer nun, wie jetzt die Einrichtung der Schlempekohleöfen ist, bei der Darstellung der Kohle in den Schornstein entweicht, so geht dabei auf jedes Pfund Kali 0,25 Pfd. Stickstoff im Werte von 20 Pf. verloren. Bekäme der Schlempekohlenfabrikant nun das Prozent Kali in der Kohle, was wohl kaum jemals der Fall sein dürfte, mit 20 Pf. bezahlt*), so würde ihm gerade der verloren gegangene Stickstoff ersetzt werden, d. h. er würde das Kali vollständig verschenken und noch die Kosten für die Darstellung der Kohle dazu geben, gewiß kein sehr glänzendes Geschäft.

Durch die Einführung der Melasseentzuckerung in die Zuckerindustrie ist der rübenbauende Landwirt in den Stand gesetzt, wenigstens einen Teil des dem Acker entzogenen Kalis wieder zu ersetzen, indem er mit der dabei abfallenden Elutionslauge düngt. In 100 Teilen derselben fand Maercker:

Wasser	87,09	Teile	
Trockensubstanz	12,01	„	
Zucker	2,45	„	
organische Stoffe	6,05	„	
Kali an org. Säuren gebunden	2,11	„	zusammen 2,36 % Kali
kohlensaures Kali . . .	0,22	„	
salpetersaures Kali . .	0,07	„	
Chlornatrium	0,56	„	
Ätzkalk	0,45	„	

*) Es kostet jetzt 13—14 Pf.

Wir sehen, daß auch hier das Kali größtenteils an organische Säuren gebunden ist, wie dies ja eigentlich zu erwarten war, da das Rohmaterial für die Elutionslauge dasselbe ist, wie für die Melasseschlempe. Wegen des Vorhandenseins dieser Säuren kann man übrigens auch von diesen beiden Fabrikationsabfällen eine indirekt düngende Wirkung erwarten; in den Salzen derselben sind nämlich, wie jeder Chemiker weiß, die Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde löslich. Diese Laugen wirken daher, abgesehen von ihrem Stickstoffgehalte, nicht nur als Kalidünger, sondern auch als Phosphorsäuredünger. Hierauf ist wohl ihr ausgezeichneter Einfluß auf das Pflanzenwachstum zurückzuführen. Diese Eigenschaft der Elutionslaugen würde doppelt wertvoll sein, wenn es richtig ist, wie in neuester Zeit behauptet worden ist, daß die Phosphorsäure sich nicht mehr in kohlensaurem Wasser löst, sobald sie sich zu basisch phosphorsaurem Eisenoxyd verbunden hat.*)

Tabelle über den Gehalt der Kalisalze.)**

Es enthält ein Centner	schwefels. Kali Pfd.	Chlorkalium Pfd.	entspr. Kali Pfd.	schwefelsaures Magnesium Pfd.	Chlormagnes. Pfd.	Chlornatrium Pfd.
Schwefelsaures Kali, 96er . .	97,2	0,3	52,68	0,7	0,4	0,2
" " , 90er . .	90,0	1,6	49,93	2,7	1,0	1,2
Chlorkalium, 98er	—	98,0	61,84	—	—	0,5-1,0
" , 90er	—	90,0	56,79	—	—	8–9
" , 80er	—	80,0	50,48	—	—	16–19
Schwefelsaure Kali-Magnesia .	50,4	2,5	27,20	34,0	—	2,5
Kainit	21,3	2,0	12,80	14,5	12,4	34,6
Carnallit	—	15,5	9,90	12,1	21,5	22,4
Sylvinit :	6,97	30,55	23,04	4,8	2,54	46,05
Bergkieserit	—	11,8	ca. 7	21,5	17,2	26,7
Besseres Düngesalz	—	ca. 50	ca. 31,55	—	?	40—50
Ordinäres Düngesalz	9,73	11,01	12,22	6,73	10,24	45,51
Kohlensaure Kali-Magnesia . .	?	?	17—18	—	—	—
Phosphorsaures Kali	—	—	26—28	—	—	—
Elutionslauge	—	—	2,36	—	—	0,56

*) Gerlach, landw. Vers. Stat. 1895.
**) nach Maercker's Durchschnittsanalysen berechnet.

Schlußwort.

In der ersten Auflage dieses Buches schloß sich an den Hauptteil desselben die Beschreibung der Methoden für die analytische Untersuchung der Düngestoffe. Wenn die Kenntnis derselben auch für den Landwirt nicht unumgänglich notwendig ist, so halte ich eine solche doch für wünschenswert. Durch die bedeutende Vermehrung, die das Werkchen bei seiner Umarbeitung erfahren hat, bleibt mir jedoch nicht mehr der Raum für diesen Gegenstand, ich muß also auf die Besprechung desselben verzichten.

Ich kann jedoch nicht umhin, die Regeln, die ich damals für die Bemusterung der Düngestoffe aufstellte, zu wiederholen, da für eine richtige Analyse derselben eine rationell entnommene Durchschnittsprobe von der größten Wichtigkeit ist, und der Landwirt es niemals unterlassen sollte, den gekauften Dünger von einem zuverlässigen Chemiker untersuchen zu lassen.

Soll das Resultat einer Handelsanalyse möglichst genau den Verhältnissen der Ware entsprechen, so genügt hierzu nicht allein die sorgfältige Ausführung der analytischen Methoden, es gehört auch dazu, daß die zur Untersuchung kommende Probe möglichst sorgfältig und umsichtig genommen sei.

Hierin aber gerade wird noch häufig genug, besonders von Landwirten, gesündigt, so daß es wohl nicht unangemessen ist, wenn wir die Prinzipien eingehender besprechen, nach denen man bei der Probenahme zu verfahren hat.

Wie oft kommen Streitigkeiten zwischen dem Landwirte und dem Düngerhändler vor, die schließlich zu ungunsten des ersteren entschieden werden; derselbe giebt dann oft dem analysierenden Chemiker die Schuld und meint, derselbe verstände nicht richtig zu arbeiten, er sollte jedoch besser erst sich fragen, ob er auch die genügende Sorgfalt auf Anfertigung der Proben verwandt habe. Der Chemiker kann eben nichts

weiter thun, als den Stickstoff, die Phosphorsäure, in einer sehr kleinen Menge des Düngers, in etwa 1 g, zu bestimmen; wenn die ihm übersandte Probe in ihrer Zusammensetzung nicht mit der Durchschnittszusammensetzung der Gesamtmenge der Ware übereinstimmt, so ist das nicht seine Sache.

Bei manchen Stoffen, besonders bei Rohmaterialien, ist es nun allerdings kaum möglich, eine gute Durchschnittsprobe zu nehmen. So würde wohl selbst der geübteste und erfahrenste Chemiker nicht imstande sein, den Wert eines Haufens Lederschnitzel, alter Schuhe oder Knochen mit analytischen Zahlen zu belegen.

In solchen Fällen jedoch, die wohl nur in den Düngerfabriken vorkommen, kann man sich beim Einkaufe an frühere Erfahrungen halten, die meist ein sichereres Urteil erlauben, als die Analyse, sobald man die betreffenden Rohstoffe schon in größeren Mengen verarbeitet und die Resultate dieser Verarbeitung durch genaue Ausbeutebestimmungen, selbstverständlich durch Analysen ergänzt, festgestellt hat.

Doch auch in der Landwirtschaft kommen zuweilen Fälle vor, in denen die richtige Probenahme, ohne vorherige Bearbeitung des Materials, zu den Unmöglichkeiten gehört: so will ich hier nur den rohen Peru-Guano erwähnen. Bei Besprechung dieses Düngers wurde seine höchst ungleichartige Zusammensetzung und die Ursache derselben ausführlich beleuchtet; es wurde an jener Stelle bemerkt, daß das Guanopulver sich in seiner Zusammenstellung meist sehr von den beigemengten festen Stücken (Knollen) unterscheidet. Nimmt man nun aus solchem Guano mit der Hand oder dem weiter unten beschriebenen Probezieher ein Muster heraus, so ist es höchst unwahrscheinlich, daß in letzterem das Verhältnis zwischen Mehl und Knollen dasselbe ist, wie in der ganzen Sendung. Die Analyse des Musters wird dann wahrscheinlich falsche Resultate ergeben.*)

Das Erste daher, was bei Entnahme der Probe aus grobstückigem Material zu thun ist, ist möglichst sorgfältige Zerkleinerung, am besten auch Sieben der Ware.

In den meisten Fällen kommen übrigens die Düngestoffe in feinpulveriger Form in die Hände des Landwirtes, so daß eine Probenahme aus den Säcken mit Sicherheit ausgeführt werden kann.

Zu dem Zwecke benutzt man in Staßfurt zur Entnahme der Kalisalzproben**) ein Instrument, welches auch für andere Substanzen zu empfehlen ist, den sog. Probezieher. Dasselbe besteht aus einem schwachen eisernen Rohre, dessen eines Ende in eine lange Spitze

---

*) Der getrocknete, gepulverte, wenn auch sonst noch rohe Guano ist selbstverständlich gleichmäßig.

**) Die rohen Kalisalze sind ebenso schwer zu mustern, wie der rohe Peru-Guano.

ausgeschmiedet und dessen anderes Ende mit einem Griffe versehen ist (Fig. 32). Das Rohr ist seiner ganzen Länge nach aufgeschnitten, so daß eine etwa $^1/_2$ bis 1 cm breite Nute entsteht.

Mit diesem Instrumente sticht man mit einer gewissen Heftigkeit in den Sack, dreht dasselbe einmal herum, so daß sich die Nute mit dem Pulver füllt und klopft dann letzteres in eine bereit gehaltene Kiste aus. Auf diese Weise ist man imstande, aus verschiedenen Säcken ziemlich gleich große Quantitäten zu entnehmen und zwar nicht nur von den obersten Teilen der Waren, wie bei Entnahme mit der Hand, sondern aus dem Inneren des Sackes.

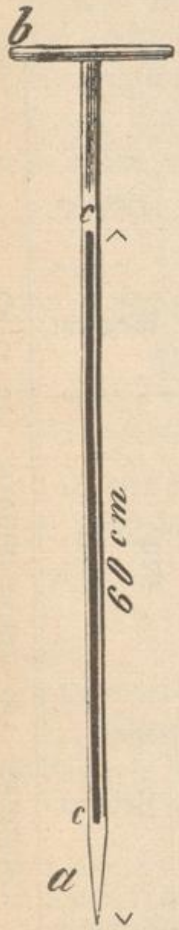


Fig. 32.

Bei der geringen Mühe, die diese Art des Probeziehens bereitet, sollte man nie versäumen, mindestens den zehnten Teil aller Säcke einer Düngersendung anzustechen. Man ist dann sicher, eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erzielen, soweit dies überhaupt bei derartigen Fabrikaten möglich ist.

Die in der Kiste gesammelte Probe, die bei einem einigermaßen bedeutenden Posten stets einige Pfund wiegt, muß nun verkleinert werden. Man breitet sie zu diesem Behufe auf einer Tischplatte möglichst gleichmäßig dünn aus und nimmt mit einem Uhrglase oder einem Löffel von allen Stellen der Fläche kleine Portionen in ein besonderes Gefäß.

Diese Operation wiederholt man öfters, bis man die Probe auf etwa 1 Pfund verkleinert hat.

Diese Pfundprobe wird schließlich durch Reiben und Sieben (mit Hilfe eines Blechdurchschlages) gehörig gemischt und zur Versendung verpackt.

Manche Superphosphate haben die Eigenschaft, beim Zerreiben schmierig zu werden, man überläßt dann das Mischen am besten dem Analytiker und sendet diesem daher die größere (1 Pfd.-) Probe zu.

Schließlich sei mir noch die Bemerkung erlaubt, daß man zum Verpacken von Düngerproben niemals Holz- und Pappschachteln, oder gar Papiersäcke, verwenden sollte, da in solchen durch Verdunsten oder Anziehen von Wasser das Muster sich leicht in seiner Zusammensetzung ändert. Man sollte sich für diesen Zweck stets einer (zu versiegelnden) Glas- oder Blechbüchse bedienen. Auch in dieser Beziehung wird noch mancher Fehler gemacht.

Tafel der Atomgewichte der chemischen Grundstoffe.

Name des Elementes	Zeichen eines Atomes	Gewicht eines Atomes	Name des Elementes	Zeichen eines Atomes	Gewicht eines Atomes	Name des Elementes	Zeichen eines Atomes	Gewicht eines Atomes
Wasserstoff . . .	H	1	Barium	Ba	137	Didym	Di	96
Chlor	Cl	35,5	Strontium . . .	Sr	87,6	Erbium	Er	112,6
Brom	B	80	Calcium	Ca	40	Yttrium	Y	61,7
Jod	J	127	Magnesium . . .	Mg	24	Tantal	Ta	182
Fluor	Fl	19	Zink	Zn	65,2	Niob	Nb	94
Sauerstoff . . .	O	16	Kadmium . . .	Cd	112	Chrom	Cr	52,2
Schwefel . . .	S	32	Indium	In	74	Vanadin . . .	Va	137,2
Selen	Se	79,4	Aluminium . . .	Al	27,4	Molybdän . . .	Mo	96
Tellur	Te	128	Eisen	Fe	56	Wolfram . . .	W	184
Stickstoff . . .	N	14	Mangan	Mn	55	Thallium . . .	Tl	204
Phosphor . . .	P	31	Kobalt	Co	60	Blei	Pb	207
Arsen	As	75	Nickel	Ni	58	Kupfer	Cu	63,4
Antimon . . .	Sb	122	Uran	Ur	120	Silber	Ag	108
Wismut	Bi	210	Zinn	Sn	118	Quecksilber . . .	Hg	200
Bor	B	10,9	Kiesel	Si	28	Gold	Au	197
Kohlenstoff . . .	C	12	Titan	Ti	50	Platin	Pt	197,4
Kalium	K	39,1	Zirkon	Zr	90	Palladium . . .	Pd	106,6
Natrium . . .	Na	23	Thorium . . .	Th	231,4	Iridium	Ir	198
Lithium	Li	7	Beryllium . . .	Be	9,3	Rhodium . . .	Rh	104,4
Cäsium	Cs	133	Cer	Ce	92	Osmium . . .	Os	199,2
Rubidium . . .	Rb	85,4	Lanthan . . .	La	93	Ruthenium . . .	Ru	104,4

Umrechnungs-Tabelle.

Beim Düngerhandel und bei der Düngerfabrikation tritt oft das Bedürfnis ein, eine chemische Verbindung in die andere umzurechnen; es wird z. B. in einem Kalisalze ein bestimmter Gehalt an Chlorkalium garantiert, der Landwirt will aber wissen, wie viel Kali er dabei seinem Acker zuführt. Man könnte diese Rechnung ohne große Schwierigkeiten durch Aufstellung von chemischen Formeln unter Benutzung umstehender Atomgewichts-Tabelle bewerkstelligen; bequemer ist jedoch die nachstehende Tabelle.

Bekannt ist der Gehalt an:		Gesucht wird der Gehalt an:		Man multipliziere mit dem Coëffizienten:
Phosphorsäure	P_2O_5	bas. phosphors. Kalk	$P_2O_8Ca_3$	2,183
bas. phosphors. Kalk	$P_2O_8Ca_3$	Phosphorsäure	P_2O_5	0,458
halbs. „ „	PO_4CaH	„	„	0,522
bas. „ Magnes.	$P_2O_8Mg_3$	„	„	0,542
halbs. „ „	PO_4MgH	„	„	0,592
Salpetersäure (wasserfrei)	N_2O_5	Stickstoff	N_2	0,2593
Salpeters. Natron	NO_3Na	„	„	0,1647
„ Kali	NO_3K	„	„	0,1386
„ „	„	Kali	K_2O	0,4653
Ammoniak	NH_3	Stickstoff	N_2	0,8235
Chlorammonium (Salmiak)	NH_4Cl	„	„	0,2617
Schwefels. Ammon.	$(NH_4)_2SO_4$	„	„	0,2121
Chlorammonium	NH_4Cl	Ammoniak	NH_3	0,3177
Schwefels. Ammon.	$(NH_4)_2SO_4$	„	„	0,2727
Kali	K_2O	Chlorkalium	KCl	1,585
„	„	Schwefelsaurem Kali	K_2SO_4	1,852
Chlorkalium	KCl	Kali	K_2O	0,631
Schwefelsaures Kali	K_2SO_4	„	„	0,540
Kohlensaures Kali	K_2CO_3	„	„	0,681

Beispiel: Ein bestimmtes Chlorkalium enthält 82,1 Proz. K Cl, so ist der entsprechende Kaligehalt 82,1 × 0,631 = 51,80 Proz.

Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Druck von Oswald Mutze in Leipzig.

RÜMPLER DÜNGESTOFFE

Thaer-Bibliothek

Band 5.

à Bd. 2½ Mrk.

Käufliche Düngestoffe

und ihre

Anwendung

VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY IN BERLIN.