

rung auf 39,1 ccm ein. Nach der Absorption mit salzsaurer Kupferchloridlösung 13,5 ccm entsprechend 25,6 ccm COS gleich 41 Proc. COS.

Nach der Absorption mit Ätzkali verblieben 5,5 ccm entsprechend 8 ccm  $\text{CO}_2$  oder 12 Proc.  $\text{CO}_2$ .

Die Werthe lehren, dass die Genauigkeit nur gering ist, welche bei der Trennung dieser Gase durch Absorptionen erreicht werden kann.

Die in vorstehender Abhandlung mittheilten Versuche hat Herr Dr. ing. Strohbach in meinem Laboratorium ausgeführt; für die umsichtige und sorgfältige Arbeit spreche ich ihm meinen verbindlichsten Dank aus.

### Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde.

Von J. Bronn.

[Schluss von S. 854.]

Zum Schluss soll noch eine Übersicht über die Weltlage der Thonerdeindustrie gegeben werden.

Als Hauptausgangsmaterial für die Thonerdefabrication muss Bauxit betrachtet werden.

Sehr bedeutende Lager desselben sind in Südfrankreich aufgefunden worden. Es giebt dort weissen Bauxit, der sehr wenig Eisenoxyd, aber viel Kieselsäure enthält und für saure Aufschliessung verwendet wird. Dann als Gegensatz hierzu rothen Bauxit, der wenig Kieselsäure, aber viel Eisenoxyd enthält und nach dem Aluminat-Verfahren verarbeitet wird. Die Bauxitlager befinden sich in 4—5 südlichen Departements in einer Entfernung von 100 bis 200 km von den Mittelmeerhäfen, wohin der ganze Bauxit, der zum Export bestimmt ist, befördert wird. Der Bauxit, der für den französischen Consum bestimmt ist, wird per Eisenbahn versandt. In der Nähe der Bauxitlager fliesst zwar die Rhône, die viele Nebenflüsse und Canäle in sich aufnimmt, aber die im Südwesten von Frankreich allmächtige Eisenbahngesellschaft Paris-Lyon-Mediterranée (P.L.M.) wusste die Benutzung der Wasserwege mit solchen Schwierigkeiten verschiedenster Art zu umgeben, dass die Wasserwege so gut wie gar nicht in Betracht kommen.

In Folge dessen haben z. B. die um Paris gelegenen chemischen Fabriken für den französischen Bauxit mindestens eben so viel zu bezahlen, wie die den verschiedenen Nordsee- und Rheinhäfen nahe gelegenen auswärtigen Fabriken. Die Ausbeutung der Lager liegt zum Theil in Händen von wenigen

Grossunternehmern, die sich von den verschiedenen Communen (Gemeinden) Concessionen zu verschaffen wussten, zum Theil in Händen der Grundbesitzer selbst. Beim Verkauf muss meist garantirt werden, dass der weisse Bauxit höchstens 3 Proc. Eisenoxyd und mindestens 65 Proc. Thonerde und dass der rothe Bauxit höchstens 3 Proc. Kieselsäure und mindestens 60 Proc. Thonerde enthalte.

Auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Alabama, Georgia und 1899 in Arkansas sind mächtige Bauxitlager entdeckt worden; die Ausbeutung derselben findet durch einige grosse Gesellschaften statt. Der geförderte Bauxit wird in Amerika von dem anhaftenden Lehmb-, Sand-, manchmal auch Phosphatschlamm durch starkes Waschen befreit und dann in rotirenden, geneigt aufgestellten Öfen von etwa 8 m Länge und 800 mm lichter Weite getrocknet. Soweit dem Verfasser Muster amerikanischen Bauxits vorlagen, waren sie rosa gefärbt und kieselreich. Das dritte Land, das reich an Bauxitlagern ist, ist Irland, wo die meisten Fundstätten unweit von Belfast und den Seehäfen sich befinden. Die British Aluminium Co. errichtete ihre Thonerdefabriken in der unmittelbaren Nähe ihrer Bauxitgruben, um so die billigeren irischen Arbeitslöhne bei der Bauxitverarbeitung auszunutzen und nach England schon die fertige Thonerde transportiren zu können. Inzwischen hat sich aber erwiesen, dass die irischen Bauxite sich zur Verarbeitung nach dem Aluminatverfahren nicht eignen.

Von geringerer Ausdehnung ist das Bauxit-Vorkommen in Österreich (Krain u. s. w.). Die Zusammensetzung des Gesteins ist recht verschieden, meistens enthält dasselbe viel Kieselsäure. Die Lager werden ausgebeutet; zuweilen gelangt der Bauxit sogar zur Ausfuhr nach Deutschland.

Die Bauxitgewinnung der verschiedenen hauptsächlich in Betracht kommenden Länder entwickelte sich seit 1892<sup>1)</sup> in folgender Weise (nach Rothwell, „The Mineral Industry“):

	Frankreich	England	Vereinigte Staaten
	in tons à 1000 kg		
1892	23 298	7 439	9 957
1893	33 923	8 800	11 204
1894	26 032	8 097	10 904
1895	17 958	10 574	19 101
1896	33 820	7 365	17 370
1897	41 740	13 449	20 919
1898	36 723	12 600	27 220

<sup>1)</sup> Die statistischen Angaben für die Jahre bis 1892 bez. 1893 sind in dem schon erwähnten

In Deutschland ist Bauxit in der Nähe von Giessen in den Ortschaften, die um das Städtchen Grünberg herumliegen, aufgefunden worden. Das dortige Vorkommen ist aber sehr unbedeutend. Der Bauxit findet sich in einzelnen Stücken in der Erde zerstreut und jedes Stückchen muss ausgelesen werden. Das geschieht in der Weise, dass nach der Ernte die Bauern ihre Felder dem Unternehmer zur Bauxitauslese gegen geringes Entgeld überlassen. Der geförderte Bauxit ist stark verunreinigt mit Sand und Erde. Er wird mit Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Das Auslesen auf den Feldern wird von Kindern und Frauen besorgt. Die Bezahlung geschieht pro Cubikmeter des zum Bahnhof geförderten Gesteins. Der hessische Bauxit zeigte bei einigen Analysen der Muster einer Doppelwaggonladung im Durchschnitt

Thonerde . . . . .	52,6
Eisenoxyd . . . . .	14,0
In Schwefelsäure unlösliches .	4,5
Glühverlust . . . . .	28,4

Abgesehen von der ungünstigen Zusammensetzung dieses Bauxits, sind seine bis jetzt bekannten Vorkommen so unregelmässig und knapp, dass nicht die Rede davon sein kann, eine Industrie zur Verwerthung der hessischen Lager zu gründen, wie es von verschiedenen Seiten mehrmals geplant wurde.

passen, da in diesen Ländern nicht unbedeutende Mengen von weissem Bauxit zur Erhöhung der Basicität der Thone bei der Fabrikation von hochfeuerfesten basischen Steinen verwendet werden. Nur in der allerletzten Zeit fingen die deutschen Chamottewaarenfabriken an, den Bauxit durch Kaoline zu ersetzen.

Die Production nach Rothwell's Schätzung betrug in den Vereinigten Staaten (in tons à 1000 kg):

Alaun tons 1896	Dollars 442 700	Schwefelsaure Thonerde	
		tons 38 000	Dollars 1 056 000
1897	14 000	463 680	41 500 1 158 000
1898	16 800	563 730	51 000 1 416 000
1899	24 500	845 566	73 000 2 106 479

Die Einfuhr von Thonerde und Thonerdesalzen ist von geringer Bedeutung und nimmt von Jahr zu Jahr ab:

	tons 1896	Werth in Dollars	
		tons 2 000	Dollars 78 883
	1898	800	16 187
	1899	770	14 953

Die Einfuhr von Thonerdehydrat wird seit 1898 für sich registrirt; dieselbe betrug:

	tons 1898	Dollars	
		tons 1 700	Dollars 119 202

Alaun wurde in New-York 1899 mit Doll. 1,70 pro 100 Pfund (ca. 15 M. pro Dz.),

#### Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Die Bauxitförderung, -Ein- und Ausfuhr zeigt folgendes Bild (nach Rothwell):

	tons à 1000 kg		Im Ganzen		Werth pro 1 ton	Einfuhr		Ausfuhr		Verbraucht wurden	
	Alabama	Georgia	tons	Werth in Dollars		tons	Werth in Dollars	tons	Werth in Dollars	tons	im Werthe von Dollars
1894	8 687	2 047	10 732	42 928	4 00	1 028	6 661	—	—	11 760	49 600
1895	14 000	4 800	18 000	56 400	3 00	5 797	34 781	—	—	24 597	91 182
1896	9 796	7 300	17 096	42 000	2 50	2 119	10 477	—	—	19 215	53 217
1897	13 083	7 507	20 590	51 475	2 50	2 645	10 515	2 537	5 074	20 708	56 916
1898	13 848	12 943	26 791	66 978	2 50	1 201	4 238	1 000	2 000	26 992	69 216
1899	14 144	19 619	36 813	101 285	2 75	6 666	23 768	2 030	4 567	41 449	124 360

Die weiter folgenden Angaben über die Fabrikation von Alaun und schwefelsaurer Thonerde sind ebenfalls einer Zusammenstellung von Rothwell entnommen. Die Werthe beruhen aber auf Schätzung und dem Verfasser scheinen dieselben zu hoch zu sein.

Rothwell meint, dass der ganze geförderte Bauxit, so weit er nicht zur Darstellung von calcinirter Thonerde für die Aluminiumgewinnung bestimmt ist, ausschliesslich auf schwefelsaurer Thonerde bez. Alaun verarbeitet wird. Eine solche Berechnungsweise würde aber jedenfalls weder für die deutschen noch viel weniger für die französischen Verhältnisse

Büche von Prof. Jurisch erschöpfend zusammengestellt.

Alaun im Pulver mit Doll. 2,500 pro 100 Pfund (= M. 22 pro Dz.) notirt. Die Preise für schwefelsaure Thonerde waren: 1,25 bis 1,50 Doll. pro 100 Pfund (M. 13 pro Dz.) für gewöhnliche Qualität und 2 Doll. pro 100 Pfund (M. 17,75 pro Dz.) für die besten Sorten.

In Italien betrug die Alaunfabrikation und die Alaunfabrikation:

Alaunitgewinnung Mengen in tons	Werth in Mark	Alaunfabrikation	
		Mengen in tons	Werth in Mark
1894	6 000	18 000	1 065 88 000
1895	7 000	22 000	1 115 84 000
1896	6 000	24 000	850 65 000
1897	6 500	26 000	1 030 84 000
1898	7 000	28 000	1 165 100 000

Auch China zeigt eine nicht unbedeutende Ausfuhr von natürlichem Alaun, so gelangten aus Schanghai zur Ausfuhr:

1897 4 758 tons im Werthe von M. 361 000  
und 1898 4 294 - - - 228 000

Bei der Ausfuhr hat man einen Zoll von 4,5 Candarin pro je 60,5 kg zu entrichten.

Die Förderung von Alunit in New-South-Wales in Australien entwickelte sich in den letzten Jahren wie folgt:

1894	876	tons für M.	69 000
1895	845	- - -	66 500
1896	1 393	- - -	82 000
1897	736	- - -	43 000
1898	3 000	- - -	175 000

In Ost-Indien beträgt die Alaungewinnung etwa 500—600 tons im Werthe von etwa M. 60 000.

Die Einfahr von Alaun ist aber recht bedeutend:

1893/1894	3 040	tons für M.	279 000
1894/1895	3 632	- - -	367 000
1895/1896	4 050	- - -	398 000
1896/1897	2 738	- - -	249 500
1897/1898	5 248	- - -	464 000
1898/1899	3 607	- - -	282 500

In Dänemark, Schweden und Spanien werden pro Land jährlich 200—300 tons Alaun und schwefelsaure Thonerde erzeugt. Die Einfuhr dieser Länder erreicht kaum 200 tons.

Nach Japan wurde an Alaun 1899 eingeführt

3 621 000 Kin im Werthe von 80 160 Yen  
(ca. 2 000 tons - - - 170 000 M.)

#### Österreich.

Die Production von Alaun und schwefelsaurer Thonerde betrug:

1894	1 150	tons im Werthe von M.	122 500
1895	885	- - -	91 000
1896	919	- - -	94 000
1897	851	- - -	92 000
1898	1 037	- - -	121 500

Die Einfuhr nach Österreich-Ungarn betrug in denselben Jahren:

	Alaun		Schwefelsaure Thonerde	
	tons	Mark	tons	Mark
1894	404	67 000	717	66 500
1895	338	50 500	1 278	105 000
1896	359	54 000	1 128	92 000
1897	348	51 500	1 351	112 500
1898	338	50 000	1 822	121 500

Die Ausfuhr Österreich-Ungarns an Thonerdeführenden Mineralien (Alunit, Bauxit u.s.w.) ist gering und beträgt nur wenige Hundert tons.

#### Russland.

Die dort vorhandenen Alunitlager werden jetzt nicht mehr ausgebeutet. Fast die Gesamtmenge der in Russland erzeugten Thonerdesalze wird aus importirtem Bauxit hergestellt.

Nach den russischen amtlichen Angaben für das Jahr 1897 wurde schwefelsaure Thonerde dargestellt:

Gouvernement	Zahl der Hauptbetriebe	Zahl der Nebenbetriebe	Mengen		Werth in Rubeln
			in Tausenden von蒲	in tons à 1000 kg	
Wiatka . . . .	—	1	191	3 200	191 000
(Uschkoff & Co. <sup>1)</sup> . . . .			[250]	4 000	
Livland . . . .	1	1	90	1 500	55 000
(Evstanowitsch <sup>1)</sup> . . . .			[200]	3 300	
Nowgorod . . . .	1	—	3	180	2 200
St. Petersburg . . . .	—	1	25	400	17 500
(Tentelewa <sup>1)</sup> . . . .			[300]	5 000	
im Ganzen	2	3	309	5 000	265 000
			753	12 500	
Alaunfabrikation					
Wiatka . . . .	—	2	76	1 300	102 000
Livland . . . .	—	2	61	1 000	51 000
St. Petersburg . . . .	—	1	20	330	22 000
(Tentelewa <sup>1)</sup> . . . .			[100]	1 600	
Warschau . . . .	—	1	15	250	15 000
im Ganzen	—	6	172	3 000	190 000
Colloidale Thon- erde.					
Wladimir . . . .	—	5	—	—	9 600
Moskau . . . .	—	1	—	—	21 600
im Ganzen	—	6	—	—	31 200

Die Einfuhr von verschiedenen Arten von Alaunen etc. nach Russland:

	Mengen in Tausenden von蒲	Mengen in tons	Werth in Rubeln
1892	26	430	43 000
1893	29	480	58 000
1894	30	500	48 000
1895	24	400	43 000
1896	23	380	40 000
1897	29	480	31 000

Merkwürdigerweise sind diese Zahlen, die doch die Gesamteinfuhr repräsentiren sollten, kleiner als die Werthe, welche die deutsche Zollstatistik bei dem Special-Handel Deutschlands mit Russland anführt.

#### Frankreich.

Aus dem Berichte<sup>2)</sup> von Léon Guillet auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris, 1900, geht hervor, dass in Frankreich am 1. Januar 1900 8 Alaunfabriken mit einer Gesammtproduktion von 8 900 tons und 10 Betriebe, wo schwefelsaure Thonerde hergestellt wird, mit einer Gesammtproduktion von 10 500 tons thätig waren. Die bedeutendsten Fabriken sind:

Sté des Matières Colorantes de Saint-Denis, die Kalialaun, und Chalas à Aubér-

<sup>1)</sup> Diese Werthe sind zum Theil bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung 1900 bekannt gemacht worden, zum Theil sind sie anderen Quellen entnommen.

<sup>2)</sup> Wiedergegeben im „Moniteur Scientifique“ von Dr. Quesneville, Februarheft 1901.

villiers bei Paris, welche Natronalaun herstellt. Die Gesammtproduktion der beiden beträgt 1 200 tons Alaun und 1 500 tons schwefelsaure Thonerde.

In Nord- und Nordwest-Frankreich werden von 3 Fabriken 4 200 tons Alaun hergestellt. Zwei dieser Fabriken, „Société anonyme de Chalivet et Royancourt“ (Aisne) und La-carrière à Noyon (Aisne) verarbeiten pyrithaltige Alaunschiefer, die dritte „Compagnie de l'Alun-Romain à Leseure“ (Seine-Inférieure) verarbeitet Alunit aus Italien. Ausserdem giebt es noch in Aisne eine Fabrik Margueritte de la Charlonna in Urcel, die jährlich circa 500 tons Ammoniakalaun erzeugt.

In Mittelfrankreich wird schwefelsaure Thonerde in zwei Fabriken, die von Kessler und die der S<sup>te</sup> des produits chimiques de Landerneau hergestellt.

Im Süd-Ost werden ca. 2 000 tons Natronalaun (in Montpellier und in Avignon) erzeugt.

An Thonerdesulfat und Alaun wurde in Frankreich

	eingeführt:	ausgeführt:
	tons	tons
1893	837	444
1894	723	314
1895	1 539	214
1896	1 865	183
1897	2 298	190
1898	1 999	102

Auffallend ist, dass der Berichterstatter der Meinung ist, dass von den nach Frankreich eingeführten 1 999 tons der weitaus grössere Theil aus Belgien und England komme. In der Wirklichkeit ist es fast ausschliesslich deutsche Waare, die Belgien nur passirt bez. auf englischen Schiffen eingeführt wird. Im Einklang damit stehen auch die Angaben der deutschen Zollbehörden (1898 ausgeführt nach Frankreich 2 058 tons).

In England findet die Fabrikation von Alaun und schwefelsaurer Thonerde fast ausschliesslich durch directe Aufschliessung mit Säure statt. Fast die Gesammt einfuhr Deutschlands an diesen Producten, die allerdings nicht bedeutend ist, wird von England aus besorgt.

Angaben über die dortige Bauxitgewinnung sind bereits früher erwähnt worden.

#### Deutschland.

Obzwar in keinem Lande das Aluminatverfahren dank den Fabriken von Bergius (Goldschnieden, Deutsch-Lissa) und Giulini in Ludwigshafen eine solche Entwicklung erlangt hat wie in Deutschland, so werden

doch noch sehr bedeutende Mengen von schwefelsaurer Thonerde nach dem sauren Verfahren („aus wässrigen Lösungen“) erzeugt. Als Ausgangsmaterial für die beiden Verfahren dient so gut wie ausschliesslich Bauxit. Die im Lande selbst geförderten Thonerdematerialien („Alaunerze“) kommen dabei überhaupt nicht mehr in Betracht. Die Einfuhrziffern von Kryolith beweisen ebenfalls, dass derselbe für die Thonerdefabrikation ohne Bedeutung ist.

Das Aluminatverfahren wird jetzt in Deutschland in zwei oder drei grossen Specialfabriken ausgeübt. Diese Fabriken stellen zum Theil calcinirte Thonerde, die hauptsächlich zur Aluminiumfabrikation verwendet wird, zum Theil Thonerdehydrat (in Pulverform mit ca. 63 Proc. Thonerde) und auch schwefelsaure Thonerde dar, die gewöhnlich 15 Proc. Thonerde enthält.

In Folge des geringen Thonerdegehaltes der schwefelsauren Thonerde stellen sich die Transportkosten, pro Einheit Thonerde berechnet, recht hoch. Daher schlossen die Thonerdefabriken mit einer Anzahl chemischer Fabriken Verträge ab, nach welchen die Thonerdefabriken sich verpflichteten, Thonerdehydrat an keine andere als an die genannten chemischen Fabriken zu verkaufen. Diese verarbeiten dann das Thonerdehydrat auf Sulfat und liefern es an den ihnen zugehörigen Kundschaftskreis. Will eine andere, ausserhalb des Vertrages stehende chemische Fabrik Thonerdehydrat kaufen, so hat sie sich zuerst zu verpflichten, dass sie keine schwefelsaure Thonerde daraus herzustellen beabsichtigt. Es giebt ja trotzdem einige kleinere Fabriken, die an diesem Vertrage sich nicht beteiligen und schwefelsaure Thonerde aus dem Hydrat herstellen. Sie besorgen es sich aber auf Umwegen, durch Zwischenhändler und in ähnlicher Weise, was allerdings den Bezugspreis nicht unerheblich vertheuert.

Aus den verschiedenen Veröffentlichungen des Statistischen Amtes ist über die uns interessirende Industrie Folgendes zu entnehmen:

An Vitriol- und Alaunerzen wurden in Deutschland gewonnen:

1892	2 973 t	im Werthe von	8 000 M.
1893	791	-	5 000
1894	465	-	4 000
1895	351	-	2 000
1896	369	-	2 000
1897	225	-	1 000
1898	188	-	1 000
1899	533	-	3 000

#### Deutschlands Einfuhr von ungereinigtem Bauxit

	1895	1896	1897 in tons à 1000 kg	1898	1899	1900
aus Frankreich . . . . .	6 231	15 537	11 879	16 210	—	—
- Grossbritannien . . . . .	688	1 280	2 208	656	—	—
- Vereinigten Staaten von Amerika . . . . .	—	240	4 065	4 080	—	—
- Italien . . . . .	—	2 030	—	—	—	—
im Ganzen . . . . .	7 000	19 089	18 174	20 947	11 032	—
im Werthe in 1 000 M. . . . .	280	764	727	838	441	—

Kryolith kommt nach Deutschland fast ausschliesslich aus Dänemark. Die Einfuhr und Ausfuhr betragen:

	Einfuhr			Ausfuhr		
	Einheits- werth in Mark	Mengen in Dz.	Werth in 1000 Mark	Einheits- werth in Mark	Mengen in Dz.	Werth in 1000 Mark
1895	—	10 307	—	70	2 810	197
1896	70	10 208	715	70	3 152	221
1897	70	10 099	707	70	2 194	154
1898	70	10 364	725	68	2 611	178
1899	—	12 674	887	—	3 407	232

Production an Thonerdesalzen aus wässrigen Lösungen in Deutschland.

	Alaun		Schwefelsaure Thonerde	
	tons	Werth in M.	tons	Werth in M.
1894	3 914	428 000	26 804	1 920 000
1895	3 358	350 000	30 836	2 156 000
1896	3 430	353 000	34 370	2 380 000
1897	2 995	295 000	37 053	2 452 000
1898	4 069	364 000	35 366	2 056 000
1899	3 358	294 000	37 693	2 273 000

Dieselbe vertheilte sich auf die verschiedenen Bundesstaaten in folgender Weise:

	Zahl der		An Mineralsalz und sonstigem Rohmaterial wurde zur Auf- schliessung ver- braucht Tonnen zu 1000 kg	Die Gewinnung betrug		Zahl der Arbeiter		
	Haupt- betriebe	Neben- betriebe		Menge Tonnen zu 1000 kg	Werth ohne Steuer		Ge- sammt- zahl	
					im Ganzen in 1000 M.	pro Tonne in M.		

#### Schwefelsaure Thonerde.

1895							
Preussen . . . . .	5	1	7 342	9 933	738,6	74,36	94
Sachsen . . . . .	2	1	2 447	4 677	296,0	63,28	77
Übrige Bundesstaaten . . . . .	2	2	5 850	16 224	1121,7	69,23	172
Deutsches Reich . . . . .	9	4	15 139	30 836	2156,3	69,93	343
1896							
Preussen . . . . .	5	2	10 319	11 890	843,7	70,96	94
Sachsen . . . . .	2	1	2 814	4 859	311,9	64,19	79
Übrige Bundesstaaten . . . . .	3	1	7 775	17 620	1224,8	69,51	184
Deutsches Reich . . . . .	10	4	20 908	34 370	2380,5	69,26	357
1897							
Preussen . . . . .	6	1	10 318	12 036	801,4	66,58	91
Sachsen . . . . .	2	1	2 828	4 535	297,4	65,58	74
Übrige Bundesstaaten . . . . .	3	3	9 570	20 480	1355,9	66,21	192
Deutsches Reich . . . . .	11	5	22 716	37 053	2454,7	66,25	357
1898							
Preussen . . . . .	6	1	9 372	11 347	699,7	61,66	111
Sachsen . . . . .	2	1	4 140	4 796	285,8	59,58	79
Übrige Bundesstaaten . . . . .	3	3	6 945	19 222	1274,4	66,30	184
Deutsches Reich . . . . .	11	5	20 458	35 365	2259,8	63,90	374
1899							
Preussen . . . . .	5	1	9 922	11 731	706	60,15	79
Sachsen . . . . .	2	1	6 110	5 026	278	55,28	71
Übrige Bundesstaaten . . . . .	3	2	6 866	20 936	1289	61,58	186
Deutsches Reich . . . . .	10	4	22 899	37 693	2273	60,29	336
							9

Alaun. (Als Nebenfabrikation meist bei der Herstellung von schwefelsaurer Thonerde, Chloralkalium und Lackfarben betrieben.)

1895							
Preussen . . . . .	2	—	852,7	804,9	85	105,5	47
Sachsen . . . . .	—	2	2817,0	1271,8	118,5	93,2	—
Übrige Bundesstaaten . . . . .	—	4	127,5	1280,8	146	114	—
Deutsches Reich . . . . .	2	6	3797,2	3357,5	349,5	104,1	47
1896							
Preussen . . . . .	2	—	965	903,4	96,1	106,36	52
Sachsen . . . . .	—	2	2447	1300,7	121,6	93,49	—
Übrige Bundesstaaten . . . . .	—	3	119,5	1226	135,5	110,5	—
Deutsches Reich . . . . .	2	5	3351,5	3430	353,2	102,97	52
1897							
Preussen . . . . .	2	1	723,5	762,8	76,9	100,82	34
Sachsen . . . . .	—	2	2427	1135,7	105,6	93,01	—
Übrige Bundesstaaten . . . . .	—	3	127	1096	112,8	102,86	—
Deutsches Reich . . . . .	2	6	3277,5	2995,3	295,8	98,61	34

	Zahl der		An Mineralsalz und sonstigem Rohmaterial wurde zur Aufschliessung verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Gewinnung betrug			Zahl der Arbeiter	
	Hauptbetriebe	Nebenbetriebe		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ohne Steuer im Ganzen in 1000 M.	pro Tonne in M.	Ge- sammtzahl	darunter Frauen
1898								
Preussen . . . . .	2	1	836	931,9	86,6	92,92	27	—
Sachsen . . . . .	—	2	3251	1673,4	138,5	82,80	—	—
Übrige Bundesstaaten . .	—	3	339	1463,3	139,2	95,12	—	—
Deutsches Reich . . . .	2	6	4426	4068,6	364,3	89,55	27	—
1899								
Preussen . . . . .	2	1	819	663	63	95,41	15	—
Sachsen . . . . .	—	2	—	1446	117	80,88	—	—
Übrige Bundesstaaten . .	—	3	157	1248	114	91,29	—	—
Deutsches Reich . . . .	2	6	976	3358	294	87,60	15	—

## Deutschlands Ein- und Ausfuhr: Alaun, Thonerde, schwefelsaure Thonerde.

	E i n f u h r			A u s f u h r			
	Einheits- werth in M.	Mengen in Dz.	Werth in 1000 M.	Einheits- werth in M.	Mengen in Dz.	Werth in 1000 M.	
1894	11	4253	—	10	175 390	1754	
1895	11	2516	28	9	193 831	1744	
1896	11	2850	31	9	214 361	1929	
1897	11	2072	23	9	224 340	2019	
1898	10,50	1561	16	8,50	227 669	1935	
1899	11	1419	16	—	254 855	2294	
1900	—	1213	—	—	293 721	—	

## Deutschlands Ausfuhr von schwefelsaurer Thonerde, Alaun, künstlicher Thonerde u. s. w. in Tonnen.

	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Nach Belgien . . . .	3 203	3 639	3 461	3 705	5 082	5 456	4 140
Dänemark . . . .	238	158	188	220	169	—	—
Frankreich . . . .	946	1 293	1 734	1 858	2 058	1 256	2 084
Grossbritannien . .	5 058	4 247	4 958	5 283	4 444	3 677	5 250
Italien . . . . .	177	360	350	291	353	—	—
Niederlande . . . .	1 352	2 383	2 640	2 421	2 035	1 794	1 582
Österr.-Ung. . . . .	1 140	1 563	1 491	1 710	2 157	2 320	2 803
Russland . . . . .	619	912	896	598	734	—	1 795
Finnland . . . . .	—	—	—	736	644	—	—
Schweden . . . . .	338	449	560	350	464	—	—
Schweiz . . . . .	2 747	2 467	2 323	2 947	1 406	2 141	2 895
Spanien . . . . .	453	352	397	376	379	—	—
Ver. St. v. Amerika .	782	1 160	1 524	1 303	2 284	4 523	3 961
Brasilien u. Ostindien	—	—	—	263	—	—	—
Im Ganzen . .	17 539	19 381	21 433	22 434	22 767	25 485	29 372

Die verhältnismässig hohe Ausfuhr nach Belgien steht mit dem eigentlichen Verbrauch dieses Landes in keinem Verhältniss. Der grössere Theil derselben geht nach Frankreich oder über Antwerpen nach anderen Ländern weiter.

## Das Zollwesen.

Mit Ausnahme von England, Dänemark, Belgien und Holland hat man in allen Kulturstaaten die Thonerde und ihre Salze mit Einfuhrzöllen belegt; dieselben sind in den kleineren Staaten Schweiz, Spanien, auch Italien nicht hoch, in den anderen dagegen beinahe

prohibitiv und bewegen sich zwischen 3 und 7 M. pro Doppelcentner. Wie in vielen ähnlichen Fällen, so stösst man auch hier auf die Erscheinung, dass deutsche Waare in Belgien und England trotz Transport und Spesen billiger als in Deutschland selbst zu haben ist, so z. B. bezahlen die belgischen Papierfabriken für eine absolut gleiche Qualität schwefelsaurer Thonerde soviel Francs wie die Deutschen Mark. Durch die forcierte Ausfuhr gelingt es, das heimische Angebot etwas knapp und die Preise dem entsprechend hoch zu halten. Für die chemischen Fabriken

im engeren Sinne des Wortes mag dieser Zustand ja recht günstig sein. Auf die Frage, ob die deutschen Färbereien und vor Allem die Papierfabriken in ihrer Concurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkte nicht geschädigt werden, weil sie die Chemikalien bedeutend höher zu bezahlen haben als ihre ausländische Concurrenz, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Carbonaten der Alkalien, Aluminaten und zur Gewinnung von Salzsäure und Schwefel. Dies Verfahren soll weniger die Thonerde darstellen als die Zersetzung der Alkalichloride bewirken. Letztere werden mit thonerdereichen Substanzen gemischt und der Wirkung eines Gemisches aus Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf bei einer Temperatur ausgesetzt, bei der die Thonerde noch

#### Einfuhr-Zollsätze in verschiedenen Ländern

	Gewichts- und Münz-Einheit	für Thonerdefabrikate			für Rohstoffe zur Thonerdefabrikation		
		Alaun	Schwefel-saure Thonerde	Thonerde hydrat	Thonerde calcinirt	Bauxit	Kryolith
Belgien . . . . .	in Fres. pro 100 kg			Einfuhr frei			frei
Bulgarien . . . . .				12 Proc. v. Werthe			
Dänemark . . . . .	in M. pro 100 kg			Einfuhr frei			frei
Deutschland . . . . .				M. 3 pro 100 kg	frei		frei
Egypten . . . . .				8 Proc. vom Werthe			
Finnland . . . . .	Finn. M. pro 100 kg	2,40	[ ]	[ ? ]			
Frankreich { General-Tarif	in Fres. pro 100 kg	5 Fres.	15	30			0,50
Minimal-Tarif		3,75 Fres.	13,50	25			0,35
Griechenland { in Metallgeld	in Drachmen	5					
Gener. Tarif { in Papiergegeld	pro 100 Oka	6,61					
Grossbritannien . . . . .				Einfuhr frei			frei
Italien { Allgemeiner Tarif	in Lires für 100 kg	1 Lire	4 Lires				
Vertrags-Tarif . . . . .		1 Lire	4 Lires				
Niederlande . . . . .	Gulden pro 100 kg			zollfrei			frei
Oesterreich-Ungarn . . . . .	Gulden pro 100 kg	1,50	Gulden	4 Gulden			
Portugal . . . . .	in Reis pro 1 kg			13 Proc. vom Werthe			
Rumänien . . . . .				zollfrei			frei
Russland { Allgem. Tarif	in Gold-Rub. pro Pud	0,30		0,35	0,2		
Vertrags-Tarif . . . . .							
Schweden . . . . .	in Kronen pro 100 kg	1,25	1,00	frei			
Schweiz . . . . .	in Fres. pro 100 kg	0,30		in Pulverform frei i. Teig 1,0			
Serbien . . . . .	in Dinar pro 100 kg	5					
Spanien I. Tarif {	in Pesetas pro 100 kg	1,80					
II. Tarif {		1,50	(Brutto)				
Türkei . . . . .				8 Proc. vom Werthe			
Brasilien { Zollsatz in Reis	pro 1 kg	60	{ 300?	2,50			
Procentsatz . . . . .		50	{ 50	25			
Canada . . . . .				frei (je nach Verpackung)			
Chili . . . . .				5 Proc. vom Werthe			
Ver. Staaten von Amerika	in Cents pro Pfund	1/2 Cent		6/10 Cent	1 Doll.	frei	
Britisch Ost-Indien	Centner	5 Proc. v. Werthe			p. Tonne		
Tarifschätzung . . . . .		4 Rup. 10 Annas.					
China . . . . .	pro 60,5 kg	4,5 Candarin					
Japan . . . . .	pro 100 Kin	0,198 Yen					

Von den seit 1894 in Vorschlag gebrachten neuen Verfahren, die Thonerde-industrie betreffend, sind zu erwähnen<sup>1)</sup>:

Claus<sup>2)</sup> beschreibt im D. R. P. 72 642<sup>75</sup> ein Verfahren zur Herstellung von Sulfaten,

ihr Hydratwasser behält, aber keine schwefelsaure Thonerde mehr bilden kann.

J. Wiernik (Z. ang. Ch. 1894, 290) beschreibt die Verarbeitung der eisenhaltigen Mutterlaugen der Alaunfabrikation. Die Eisensalze der Mutterlaugen müssen zu diesem Zwecke vorerst in Oxydulsalze übergeführt werden, wozu sich dünne Spähne aus Pappelholz gut eignen. Hängt man die letz-

<sup>1)</sup> Die Litteratur bis 1894 ist von Prof. Jurisch in seinem bereits citirten Werke sehr ausführlich behandelt worden.

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 1894, 177.

teren in einem Bleisieb in die sauren Mutterlaugen ein und concentrirt die Laugen bis auf 50° Bé, so fällt das Eisen als Schlamm aus und die Laugen sind wieder verwendbar.

Die Patente von Dr. Bayer sind in der Arbeit von Prof. Jurisch besprochen worden.

Auf das inzwischen neu veröffentlichte Patent [U. S. A. 515 895], das Auflösen von Bauxit unter Druck betreffend, ist bereits in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen worden.

Skoglund (U. S. A. P. 520 205, 1894) erwähnt in seiner Patentschrift, dass Thonerdesulfat, welches das Eisen als Ferrisalz enthält, zur Papierleimung unverwerthbar ist, da das Papier dabei Rostflecke bekommt. Das Thonerdesulfat muss daher entweder eisenfrei sein, oder das Eisen als Ferrosalz enthalten. Als bestes Reductionsmittel hat sich bei seinen Versuchen das Zinn in Form von Zinnchlorür (Zinnsalz) oder Zinnsulfat erwiesen. Da aber die Anwendung von Zinn allein zu kostspielig sei, wird die folgende Arbeitsweise empfohlen: Die Thonerdesulfatlaugen werden zuerst mit Sulfitsalzen oder mit Schwefigsäuregas behandelt, bis beinahe das gesammte Eisenoxyd in Oxydul übergeführt ist, worauf nur der Rest des Eisenoxyds durch Zusatz der erwähnten Zinnsalze reducirt wird.

John Enequist (U. S. A. P. 520 416, 1894) beschreibt ein Verfahren, um hochconcentrirt, etwa 17 Proc. Thonerde enthaltende schwefelsaure Thonerde in poröser Form zu bekommen, da sonst das concentrirte Sulfat etwas schwer löslich ist. Zu diesem Zwecke sollen die Böden der Gefässe, in welchen die schwefelsaure Thonerdelösung erstarrten soll, mit Zink- oder Aluminiumblech bedeckt werden. Sobald die Thonerdesulfatlauge diese Bleche überdeckt, findet eine Wasserstoffentwicklung statt, welche das erstarrende Gut porös macht.

Nibelius (U. S. A. P. 544 319, 1895) empfiehlt, beliebige Thonerdemineralien in einem Flammofen mit Naphta-Feuerung zu calciniren und dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure aufzuschliessen. Die Naphta-Feuerung soll dabei bewirken, dass die Thonerde in den Säuren leicht löslich, das Eisenoxyd aber schwer löslich wird, so dass man eisenfreie Thonerdesulfatlösungen erhält, aus denen durch bekannte Reagentien reine Thonerde niedergeschlagen wird.

Ein Verfahren zur Darstellung von kieselsäurefreier Thonerde machte Joseph Heibling in den Comptes Rendus de l'Academie (1894, CXIX, 609) bekannt. Ein Gemisch von Thon, Kalium- und Ammoniumsulfat, das annähernd entsprechend dem Ausdruck

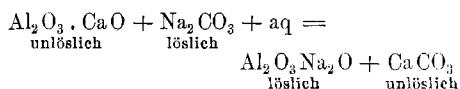
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  zusammengesetzt ist, wird zu hohlen Briquettes geformt und die letzteren werden einer Temperatur von 270°—280° C. ausgesetzt. Das Ammoniumsulfat erleidet dabei eine Zersetzung in Ammoniak, welches entweicht, und in Ammoniumbisulfat, das mit dem Kaliumsulfat saures Kaliumsulfat giebt. Das letztere greift bei dieser Temperatur die Thonerde des Thones unter Bildung von Kaliumalaun an, welches dann aus den Briquettes durch methodisches Auslaugen gewonnen werden kann. Die zurückbleibende Kieselsäure kann zur Cementfabrikation verwendet werden. Der ausgelauft Alaun wird durch wiederholtes Umkrystallisiren von Eisen gereinigt und dann mit Ammoniak behandelt, wobei die Thonerde ganz rein aber in gelatinöser Form ausfällt. Um letzteres zu vermeiden wird Alaunpulver in einer Art Chlorkalkkammer mit Ammoniakgas behandelt, wodurch die Alaune zersetzt werden und beim Auslaugen die Thonerde in pulverförmigem Zustande zurückbleibt. Vorausgesetzt selbst, dass dieses Verfahren glatt vor sich gehe, was durchaus fraglich ist, lässt es sich kaum als einen Fortschritt betrachten.

H. Schwahn [U.S.A. P. 514 039 (1894)] beschreibt ein Verfahren zur Enteisenung von thonerdehaltigen Mineralien, nach dem dieselben calcinirt, gemahlen und mit einem Gemisch von Säuren, wie folgt, verrührt werden: 100 kg des Ausgangsmaterials werden mit einer Mischung von ca. 0,5 kg starker Salpetersäure, 1 kg Salzsäure in 10 Litern Wasser und 1,5 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gut durchgeknetet und dann calcinirt. Das Eisenoxyd wird dabei in Eisenchlorid übergeführt und verflüchtigt sich als solches beim Calciniren zusammen mit den Salpetersäuredämpfen. Um das Verfahren zu verbilligen, kann man das obige Säuregemisch durch ein Gemisch von 2 kg Chlornatrium, 1 kg Natronsalpeter, 10 Litern Wasser und 3 kg Schwefelsäure ersetzen.

Brunjes (D.R.P. 87 908) beschreibt ein Verfahren zur Überführung der Kieselsäure bei Aufschliessung von thonerdehaltigen Materialien mittels Schwefelsäure in grobkörnigen Zustand, um dieselbe leichter entfernen zu können. Dies Verfahren beruht auf dem Zusatz von organischen Substanzen, wie Melasse, Zucker, Stärkemehl etc., die durch die Schwefelsäure bereits unter 100° C. verkohlt werden, zum aufzuschliessenden Gut.

Die Patente von Péniaffoff (D.R.P. 80 063, D.R.P. 93 952, D.R.P. 93 857) wurden bereits besprochen. In den Patentschriften D.R.P. 89 119 und 108 835 wird die Darstellung von Alkalialuminaten durch doppelte Um-

setzung von Erdalkalialuminaten, z. B. Calciumaluminat und Alkalicarbonaten, nach dem Schema:



beschrieben.

In den D.R.P. 97010 und 107502, welche die Namen von zwei verschiedenen Anmeldern tragen, aber beide von den Gebrüdern Raynaud in Belgien ausgehen, werden zwei Verfahren zur Aufschliessung von thonerdeführenden Materialien beschrieben.

Nach dem ersten der beiden Patente soll Natriumaluminiumchlorid erhalten werden, wenn man Briketts aus einem Gemisch von eisenhaltigem Bauxit, Kochsalz und Kohle der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aussetzt. Die Beschreibung giebt auch nähere Vorschriften, wie man verfahren muss, wenn alle Thonerde in das wasserfreie Halogensalz übergeführt werden soll.

Nach der zweiten Patentschrift sollen thonerdehaltige Materialien durch Erhitzen „bei dunkler Rothgluth“ mit Schwefelalkalien sich derart verändern, dass die darin enthaltene Thonerde, nachdem sie durch Auslaugen von den Alkalisulfiden befreit wurde, sich durch Suspension im Wasser, durch welches Schwefigsäuregas durchgelitet wird, in schwefigsäure Thonerde überführen lässt. Das so erhaltene in Wasser lösliche Thonerdesulfat kann als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Thonerdesalze dienen.

Blackmore [U.S.A. P. 618 772 (1899)] beschreibt die Darstellung von Aluminaten durch Eintragen von Thonerde bez. Thonerdehydrat in geschmolzenen Alkalosalze, namentlich in geschmolzenes Natriumchlorid und Natriumsulfid. Die Aluminat soll entweder auf Thonerde oder Natriumalaun verarbeitet werden. -- Die während der Reaction entweichenden Salzsäure- bez. Schwefelwasserstoffgase sollen aufgefangen und verwertet werden. Die Patentschrift enthält nicht weniger als 9 Patentansprüche.

Ch. H. Hall (U. S. A. P. 663 167) macht ein Verfahren zur Aufschliessung von Bauxit auf nassem Wege bekannt, welches darin besteht, dass Bauxit mit Natriumcarbonatlauge gekocht und aus den so erhaltenen Aluminatlauge die Kieselsäure ausgefällt wird.

Ganz neue Wege zur Trennung von Eisen und Thonerde im Bauxit, und zwar auf mechanischem Wege, schlägt Périakoff mit nachfolgendem, im franz. Pat. 304 711 beschriebenen Verfahren vor:

Der rohe Bauxit wird in passenden Öfen in einer schwach reducirend wirkenden At-

mosphäre schwach geglüht. Die Calcination wird dabei so geregelt, dass das im Bauxit vorhandene Eisenoxyd in das magnetische Oxydoxyd übergeführt wird. Der calcinirte Bauxit wird dann fein gemahlen und das Mahlgut durch ein System elektromagnetischer Scheideapparate hindurchgeschickt. Dabei findet tatsächlich eine gewisse Sortirung statt und man bekommt einerseits ein Product, das etwa das Drcifache des Eisengehaltes des ursprünglich angewandten Bauxits, andererseits ein Product, das dementsprechend weniger Eisen und mehr Thonerde enthält. Es ist aber so gut wie ausgeschlossen, nach diesem Verfahren eine auch nur annähernd vollständige Abscheidung von Eisen aus dem rothen Bauxit, mit dem die Versuche ange stellt worden sind, zu bewirken.

Was die Untersuchung von Bauxit und den verschiedenen Thonerdepräparaten an betrifft, so soll hier nur auf die bereits citirte ausführliche Arbeit von Lunge und Kéler und besonders auf den ersten Band der vor Kurzem erschienenen „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ von Böckmann-Lunge<sup>7)</sup> hingewiesen werden, wo den uns interessirenden Untersuchungen ein ganzer Abschnitt gewidmet ist, der Manches enthält, was bis zur Veröffentlichung des Werkes als Fabrikgeheimniß betrachtet wurde.

Wie aus den obigen Ausführungen zu schliessen ist, weist der jetzige Stand der Technik in der Thonerdeindustrie noch durchaus keine abgeschlossene Entwicklung auf; es ist im Gegentheil zu erwarten, dass dieselbe noch tiefgehende Veränderungen durchzumachen haben wird. Das grösste Übel aller jetzigen Thonerdegewinnungsverfahren ist, dass sie noch recht kostspielig sind. Das erhellt aus der Thatssache, dass gute Qualitäten von Bauxit mit über 60 Proc. Thonerde selbst in Deutschland bei regelmässigen Bezügen kaum mehr als 3 M. pro Dz. kosten, was pro 100 kg der im Bauxit enthaltenen Thonerde 5 M. ausmachen würde. Von gereinigter Thonerde sind dagegen selbst bei grösseren Abschlüssen 100 kg 98/99-proc. Producte kaum unter 35 M. zu haben. Für die Aluminiumfabrikation ist aber der Thonerdepreis direct eine Lebensfrage geworden. Theoretisch sind für 1 kg Aluminium, das etwa zu 2 M. verkauft wird, 2 kg Thonerde, die, wie bereits ausgeführt, schon allein 0,70 M. kosten, nöthig. Das ist ein schreiendes Missverhältniss. Die Aluminiumfabrikation, die lange Zeit nahezu von einem Unternehmen monopolisiert war, zeigt jetzt eine starke Entwicklung. Jetzt wird es mindestens in

<sup>7)</sup> Bei Jul. Springer, Berlin 1899.

6 Betrieben hergestellt und die Aluminium-production soll 1899 ca. 60000 Dz. betragen haben, was 120000 Dz. Thonerde entspräche. Dabei hielt die Nachfrage nach Aluminium mit der wachsenden Production gleichen Schritt, von Überfüllung des Marktes war nichts zu bemerken. Wenn auch augenblicklich die Aluminiumproducenten sich viel mehr mit Auffindung neuer Verwendungen für Aluminium als mit seiner Verbilligung abgeben, so wird doch auch diese Frage wieder ins Rollen kommen und vor Allem wird man nach der Verbilligung des Ausgangsmaterials trachten. Es lässt sich noch

nicht voraussagen, auf welche Weise dies Problem gelöst werden wird — jedenfalls giebt es zwei Wege: entweder die Darstellung des jetzigen Ausgangsproductes für die Aluminiumfabrikation, die der Thonerde, wird bedeutend verbilligt, oder es wird ein Raffinationsverfahren für Aluminium gefunden werden, welches gestattet, aus dem durch die Elektrolyse von Bauxit gewonnenen Rohaluminium das reine Metall zu gewinnen.

Erst mit der Lösung dieses Problems wird die Aluminiumerzeugung einen abgeschlossenen und selbständigen Zweig der Metallurgie bilden.

## Referate.

### Agricultur-Chemie.

**F. Holdefleiss.** Neue Versuche über das Lagern des Stalldüngers. Nach Analysen von Schönfelder. II. Mittheilung. (Mitth. d. landw. Univ.-Inst. Breslau; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 30, 3.)

Die Versuche ergaben, dass die Eiweisssubstanzen sich am ausgiebigsten im nichtconservirten Dünger zersetzen. Auch verschwindet in diesem der Ammoniakstickstoff zum grössten Theil, während er bei Gegenwart von Conservirungsmitteln nicht nur in der ursprünglichen Menge erhalten bleibt, sondern sich aus dem Bestande des Eiweissstickstoffs noch erheblich vermehrt. Der Gehalt an organischem Nichteiweissstickstoff ist dem Ammoniakstickstoff gegenüber von geringer Bedeutung; im Allgemeinen findet eine Zunahme statt auf Kosten der sich zersetzenen Eiweissstoffe. Doch verwandeln sich auch die Stickstoffformen möglichst in Ammoniak. Der wirkliche Stickstoffverlust beträgt, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Menge von Eiweissstickstoff, der ja schliesslich in allen Fällen die Kosten des Gesamtverlustes zu tragen hat, beim Dünger ohne Conservirung 15 Proc., beim Dünger mit Kalisalz 7 Proc., beim Dünger mit Superphosphat 7 Proc. Bezuglich des Verhaltens der stickstofffreien Stoffe lässt sich bisher nur folgern, dass wohl vorzugsweise die Pentosane beim Lagern zersetzt werden, während die eigentliche Holzfaser viel weniger angegriffen wird. Neben den Pentosanen schwinden allerdings im Stalldünger auch in hervorragendem Grade die stickstoffreinen Extractstoffe. Rh.

**P. P. Dehérain und C. Dupont.** Ueber die Zusammensetzung der im Düngerhaufen eingeschlossenen Gase. (Ann. Agron.; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 30, 87.)

Die Verf. ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse: Eine Dissociation des Ammoniumcarbonats im Düngerhaufen ist im Allgemeinen nicht zu befürchten. Die Entwicklung von Kohlensäure ist durchschnittlich eine so rapide, dass man selbst in den obersten Schichten nur einen mini-

malen Ammoniakverlust zu befürchten hat. Man muss nur dafür sorgen, dass der Dünger genügend feucht bleibt. Ein Schutzdach über der Düngestätte anzubringen, dürfte sich nicht lohnen. Die aëroben Gährungen, die immer mit der Entwicklung von freiem Stickstoff verbunden sind und ihren Sitz hauptsächlich in den oberen lockeren Schichten haben, wird man soweit wie möglich unterdrücken können, indem man stets für einen genügenden Feuchtigkeitsgehalt (75 Proc.) sorgt; ein Festtreten des frisch aufgeschütteten Düngers ist zu empfehlen. Die Wasserstoffgährung, die ebenfalls unter Umständen mit der Entwicklung von freiem Stickstoff verbunden ist, geht vor sich, wenn der Dünger ein wenig zu trocken und sehr schwach alkalisch geworden ist. Die dabei thätigen anaëroben Bakterien scheinen sogar ihre günstigsten Lebensbedingungen in einem neutralen oder schwach sauren Medium zu finden. Zur Verhinderung dieser Gährung ist ein reichliches Begießen mit Jauche zu empfehlen. Die für die Erhaltung des Düngerstickstoffs günstigste Gährungsform ist die Methangährung, da sie keinen Stickstoff frei macht, sondern höchstens Ammoniak, das aber bei der Gegenwart der grossen Mengen von Kohlensäure kaum verloren gehen kann. Man kann demnach durch alleiniges Einleiten und Befördern der Methangährung — und das geschieht am besten durch genügendes Begießen des Düngers mit Jauche — die Stickstoffverluste vermeiden, ohne dass ein Zusatz von Eisenvitriol oder ähnlichen Substanzen erforderlich ist. Rh.

**O. Kellner und O. Böttcher.** Untersuchungen über die Düngewirkung der Knochenphosphorsäure. (Deutsche landw. Presse 27; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 30, 7.)

Während Zugabe von kohlensaurer Kalk auf die Wirkung der Superphosphat- und Thomasmehl-Phosphorsäure keinerlei ungünstigen Einfluss ausübte, stellte sich bei sämmtlichen Versuchen mit Knochenmehl eine starke Ertragsverminderung als Folge von Kalkdüngung ein. Es ist nicht angängig, die Versuchsergebnisse von Wagner und Märcker zu verallgemeinern, da dieselben nur für kalkhaltige oder mit Kalk gedüngte Böden, nicht aber