

Separat-Abdruck aus:
Journal für Landwirtschaft.

XXXIV. Jahrgang. 1886.

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Henneberg und Prof. Dr. G. Drechsler in Göttingen.
Verlag von Paul Parey in Berlin.

Abonnementpreis 10 Mark für den Jahrgang von 4 Heften mit 36–40 Druckbogen.

Ueber die (Ammoniak-) conservirenden Eigenschaften des Gypses und Consorten.

Von

Adolf Mayer.

Weniger die Zweifel, die auch in neuester Zeit wieder ausgesprochen worden sind hinsichtlich der Fähigkeit des Gypses den Werth des Stallmistes zu erhöhen, als vielmehr der Wunsch, diese doch nun wohl feststehende Eigenschaft im Vergleiche mit andern concurrirenden Stoffen genauer festzustellen, hat mir Veranlassung gegeben zu Anstellung einiger einfachen Versuche, die hier beschrieben werden sollen.

Eine Theorie der erwähnten conservirenden Wirkung ist seit lange gegeben und scheint sicher begründet. Bekanntlich läßt man den schwefelsauren Kalk, den chemischen Hauptbestandtheil des Gypses sich umsetzen mit dem kohlensauren Ammoniak der verwehenden thierischen Auswurfstoffe. Es entsteht durch Austausch von Säuren und Basen aus der genannten flüchtigen Ammoniakverbindung das entsprechende schwer flüchtige schwefelsaure Salz, und das Kochsalz wird als unlösliches Carbonat abgechieden. Also steht zu lesen in jeder populären Ackerbauchemie, und der Hauptsache nach werden wir diese Auffassung auch bestätigt finden. Aber es ist zugleich darauf hinzuweisen, daß damit nur die eine Seite der Dinge in's Auge gefaßt ist, und daß bei einer etwas breiteren Behandlung noch andere Details der Erscheinung in's Auge fallen, aus denen nicht unwichtige Folgerungen auch bezüglich des Verhaltens anderer Conservirungstoffe zu ziehen sind.

Um diese breitere Auffassung zu gewinnen, kann man nichts Besseres thun, als dem alten aber nicht veralteten Standpunkt Bertollet's einzunehmen und anzuknüpfen an dessen Betrachtungen über die Einwirkung zweier neutraler Salze in Lösung aufeinander.

Wenn wir Gyps einer Flüssigkeit, welche kohlen-saures Ammoniak enthält, zumischen, so wird zunächst nur dann von einer Einwirkung beider aufeinander die Rede sein können, wenn auch der erstere in Lösung sich befindet. Von Gyps sind seiner Schwerlöslichkeit wegen nur sehr verdünnte Lösungen zu bereiten, und will man einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak auch nur von einer Concentration, wie man sie in gewöhnlicher Mistjauche findet, soviel Gyps in Lösung zusetzen, daß eine völlige Umsehung der Salze unter Bildung von nicht mehr flüchtigem schwefelsaurem Ammoniak stattfinden kann, so muß man der ammoniakalischen Flüssigkeit ihr vielfaches Volum an gesättigter Gypslösung zusetzen. Bei dieser Weise zu experimentiren, welche zugleich der Natur der Dinge zu entsprechen scheint, hat man den Vortheil, daß man den Verlauf der ganzen nun eintretenden Reaction mit den Augen verfolgen kann; denn bei der Umsehung entsteht ja zugleich unlöslicher kohlen-saurer Kalk, dessen Ausscheidung einen Maßstab abgiebt für den Verlauf der Reaction.

Bei der Mischung in den angegebenen Verhältnissen: 1 Volum Lösung von kohlen-saurem Ammoniak mit 0,23 % Ammoniak mit dem sechsfachen Volum gesättigter Gypslösung, wobei reichlich 1 Aequivalent Gyps auf 1 Aequivalent Ammoniumcarbonat kommt, sieht man der Erwartung entgegen zunächst garkeinen Niederschlag eintreten; gewöhnlich sind erst nach 24 Stunden leichte Streifen von ausgeschiedenem Kalkcarbonate zu entdecken, die langsam zu einem etwas bedeutenderen Niederschlage anwachsen, der jedoch auch später nicht die ganze dem vorhandenen Ammoniak äquivalente Menge Calcium einzuschließen pflegt. Mit zwei Worten, die Reaction verläuft langsam und unvollständig, als sicheres Zeichen, daß die dabei in's Spiel kommenden chemischen Affinitäten keine sehr entschiedenen sind. Daß diese nicht sehr entschieden in der Richtung von der Bildung von Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat gehen, folgt auch aus der Thatsache, daß man das erstere in einem Ueberschuß eines jeden Alkalisalzes mit einer fixen Säure auflösen kann, und daß es sich speziell unter günstigen Umständen auch mit Ammoniumsulfat umsetzt. Wo aber die „chemischen Massen“ und wenig auseinanderlaufende äußere Umstände für die Richtung der Reaction entscheidend sind, da hat man es offenbar nicht mit sehr energischen, an sich schon jede Unsicherheit ausschließenden, chemischen Kräften zu thun.

Offenbar geht es mit der Reaction ganz im Bertollet'schen Sinne. Es entstehen zunächst unter dem Einfluß von geringen chemischen Kräften und darum langsam kohlen-saurer Kalk und schwefelsaures Ammoniak, zunächst so wenig, daß der erstere noch in Lösung gehalten

werden kann. Sobald aber eine geringe Ausscheidung des Salzes erfolgt, schreitet die Reaction weiter fort, weil das Unlösliche außer den Bereich der chemischen Wirkung gesetzt ist, und durch die fortwährende Ausscheidung das schon in der Entstehung begriffene chemische Gleichgewicht immer wieder zerstört wird. Ganz vollständig scheint trotzdem, wie schon erwähnt, unter diesen Umständen die chemische Umsehung nicht zu werden; denn sonst müßte eine dergl. Mischung nach einigen Tagen die Fähigkeit verlieren, durch freiwillige Verdunstung Ammoniak zu verlieren, was wie wir gleich aus Versuchen sehen werden, nicht der Fall ist. Vermuthlich wird dann nach einiger Zeit zwischen den drei in Lösung verbleibenden Salzen eine Art von chemischem Gleichgewichte erlangt, welches nur durch äußere Umstände, wie z. Verlust von kohlensaurem Ammoniak durch Verdunstung wieder gestört werden kann.

Aus dem Mitgetheilten folgt schon die eine praktische Regel:

1. Für die Conservirung des Ammoniaks in der Sauche ist die Zufügung von einer diesem Ammoniak äquivalenten Menge Gyps jedenfalls ungenügend, gleichviel ob dieser Gyps als Lösung oder als Pulver zugesetzt wurde.

Als Beweis für das Gesagte kann der folgende Versuch dienen.

Eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak, 0,23 % Ammoniak titirend, wurde mit der 6fachen Menge einer gesättigten Gypslösung vermennt, also daß auf 1 Aequivalent kohlensauren Ammoniak reichlich 1 Aequivalent schwefelsaurer Kalk anwesend war, enthielt nach der angegebenen Zeit in einem nur mit Papier bedeckten Becherglase stehend und nach der Ersehung des verdunsteten Wassers nach

2 Tagen 93 %

14 " 80 "

des ursprünglich anwesenden Ammoniaks, während ebenso verdünnte Lösungen von kohlensaurem Ammoniak allein nach

1 Tag 93 %

2 Tagen 91 "

7 " 79 "

14 " 69 "

des ursprünglichen Gehalts besaßen. Es wird also wirklich durch den Gyps unter diesen Umständen keine sehr bedeutende Conservirung erreicht. Etwas anders wird die Sachlage, wenn man ein Uebermaß von Gyps nimmt, weil dann stets wieder Gelegenheit gegeben ist, zur Wiedererzeugung einer gesättigten Gypslösung, auch nachdem die von uns besprochene Umsehung sich theilweise vollzogen hat. Freilich ist hierzu eine unumstößliche Voraussetzung: die feine Vertheilung des

Gypses an sich, als die innige Berührung desselben mit der Sauche bedingend.

Wir sind deshalb im Stande, dem schon niedergeschriebenen Satze zwei andere beizufügen.

2. Der Gyps, der dem Dünger behufs Conservirung des Ammoniak's beigelegt wird, muß sich in äußerst feiner Vertheilung befinden, gleichgültig, ob man dies im gegebenen Falle besser durch Brennen oder durch Mahlen bewerkstelligt.

3. Den Gyps der getrennt aufbewahrten Sauche beizumischen ist weniger zu empfehlen, als denselben gut zwischen dem festen Mist zu vertheilen, und die Sauche mit diesem (durch Sauchepumpen) wiederholt in Berührung zu bringen.

Es liegen Versuche vor, aus denen sich ergibt, daß mit einem Ueberschuß von ungelöstem Gyps allerdings mehr erreicht wird, als in dem zuerst von uns gestellten Falle.

Wenn man den von uns beschriebenen Versuch einem andern substituirt, in welchem statt der sechsfachen Menge gesättigter Gypslösung auf 100 cem verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak, 600 cem Wasser, worin 3 g Gyps aufgeschlämmt, nahm, so wurde nach 14 Tagen statt 80 % 89 % des ursprünglich vorhandenen Ammoniak's in der Flüssigkeit zurückgefunden.

Ferner sind hier die Versuche von Kessler anzuführen, welcher mit natürlicher Sauche von 0,28 % Ammoniakgehalt experimentirte. Setzte er hierzu 4 % Gyps was fünfmal so viel ist als das Äquivalentverhältniß, so konnte er, wie er angiebt, der Sauche ihren Ammoniakgehalt conserviren¹⁾.

Aber auch in Bezug auf die Brauchbarkeit anderer Sulfate als Conservirungsmittel des Mistes sind diese Versuche lehrreich. In Betracht kommen hierbei besonders Eisenvitriol, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und das Doppelsalz aus den beiden letztgenannten. In Betreff derselben ist zu sagen: nur insofern zwischen diesen Salzen und dem kohlensauren Ammoniak Umsetzungen eintreten, ist an eine Fähigkeit, um Ammoniak festzuhalten, zu denken und das Stattfinden eines vollständigen Umsatzes wird zum großen Theile regiert durch die Möglichkeit der Abscheidung eines unlöslichen Carbonates (oder Hydroxydes) und kann an der Intensität dieser Ausscheidung gemessen werden. Denn, daß ohne derartige Abscheidungen die in's Spiel kommenden chemischen Kräfte groß genug sein werden, um eine völlige Umsetzung zu bewir-

1) Vergl. Jahresbericht für Agriculturchemie. 1862. S. 157.

ken, kann nach den vorausgehenden Betrachtungen natürlich nicht erwartet werden, und speciell würde, da ja doch die übrigen Umstände dieselben bleiben, dies eine besonders große Affinität von dem Kohlen-säureanhydrit zu den Basen, Kali, Magnesia zur Voraussetzung haben, wovon keinerlei Anzeichen vorliegen.

Nun ist von vorne herein bekannt, daß bei einer Mischung von einer Lösung von Eisenoxydulsalz mit Ammoniakcarbonat Eisenoxydul-carbonat niederschlägt, während vielleicht unter bestimmten Verhältnissen etwas Oxydul als doppelt kohlensaures Salz in Lösung bleiben mag. Es ist für unseren Zweck unwichtig, diesen Details näher nachzugehen, weil aus den Eisenoxydulsalzen und dem Hydroxyde selber unter gewöhnlichen Umständen und bei Sauerstoffzutritt unsehbar Eisenoxydhydrat entstehen muß, welches beinahe gar keine Verwandtschaft gegen Kohlensäure mehr besitzt und auch bei einem Uebermaß derselben ungelöst bleibt. Sobald selbst schon bei dem Vermischen in äquivalenten Verhältnissen, das Auftreten eines unlöslichen Niederschlags gesichert ist, ist das Eintreten einer einigermaßen vollständigen Reaction, die andererseits auch mit der völligen Bindung des Ammoniaks an Schwefelsäure abschließt, wahrscheinlich, und wir können so dem Eisenvitriol ein sehr günstiges Prognostikon stellen bezüglich der Ammoniak-conservirung, ein noch günstigeres als dem Gypse und dies auch abgesehen davon, daß derselbe auch dem Schwefelammonium gegenüber mit einer ganz anderen chemischen Kraft ausgerüstet ist.

Meine Versuche bestätigen diese Folgerung durchaus und wir können damit unseren Sätzen dem folgenden hinzufügen:

4. Der Eisenvitriol ist in kleineren Mengen als der Gyps ein noch entschiedeneres Ammoniak-conservirungsmittel

womit übrigens nicht viel Neues gesagt ist, da das fragliche Salz ja gerade zur Conservirung menschlicher Auswurfstoffe, bei denen nicht allein im Hinblick auf deren Concentrirtheit, sondern noch mehr um „land-wirtschaftliche“ Gerüche aus menschlichen Wohnungen fern zu halten, besonders intensiv wirkende Mittel angezeigt erscheinen. Daß das Salz nicht mehr bei der gewöhnlichen Behandlung des Stallmistes Verwendung gefunden hat, liegt wohl ausschließlich im Kostenpunkte¹⁾, da das Urtheil gegen Eisen im Boden, das allerdings von einigen Agrikulturchemikern von Fach, z. B. von Heiden²⁾ getheilt wird, der Anwendung wohl keine ernstlichen Hindernisse in den Weg gelegt hat.

1) Der Preis von rothem Eisenvitriol ist doch immerhin 10 Mark pro 100 kg. Gyps wird in der Regel für den 5. Theil dieses Preises zu beschaffen sein.

2) Siehe dessen Längerehr II, S. 67.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Kalisulfat, da hier das möglicher Weise entstehende Carbonat sehr leicht löslich ist. Wohl ist auch hier nicht daran zu zweifeln, daß die Umsehung theilweise erfolgt, d. h. daß in einer Mischung von Lösungen von Ammoniacarbonat und Kalisulfat nach einiger Zeit neben einer verminderten Menge dieser Salze auch eine gewisse Menge von Ammonsulfat und Kalicarbonat anwesend sein wird. Aber da es an einer weiteren Veranlassung zur Vollendung der chemischen Umsehung fehlt, so wird nach einiger Zeit ein chemisches Gleichgewicht bei gleichzeitigem Bestehen von allen vier Salzen in bestimmten für unsern Zweck nicht einmal sehr wichtigen Verhältnissen erreicht sein, und was entscheidend ist, kohlensaures Ammoniac bleibt vorhanden, selbst wenn man ein Uebermaß von Kalisulfat gebraucht haben sollte. Dies kohlensaure Ammoniac behält natürlich seine Flüchtigkeit, als wenn kein schwefelsaures Kali daneben vorhanden wäre. Nachdem nun etwas von diesem flüchtigen Salze verdampft ist, wird durch das Verschwinden desselben das chemische Gleichgewicht gebrochen sein, und jenes wird sich theilweise aus dem vorher gebildeten Kalicarbonat und schwefelsaurem Ammoniac zurückbilden. W. a. W. die Verflüchtigung von Ammoncarbonat hat den umgekehrten Einfluß auf die Vollendung der wünschenswerthen Reaction als das Niederschlagen des Carbonats einer fixen Base. Die bereits eingeleitete Reaction geht wieder zurück, und das kohlensaure Ammoniac verdampft aus der Lösung (in welcher schließlich nur noch das zugesetzte Sulfat vorhanden sein wird, gerade als ob dieses gar nicht zugesetzt worden wäre. Nein nicht, als ob dieses nicht zugesetzt worden wäre, denn offenbar ist ja durch das zeitweise Bestehen von Ammonsulfat die Menge von anwesendem flüchtigen Ammonsalz zeitweise eingeschränkt gewesen, und damit dessen Tension vermindert, und zwar in dem Maße als die natürlichen chemischen Kräfte der Entstehung jener Verbindung Vorschub geleistet hatten; und wenn man viel Kalisalz zugesetzt hatte, so war die conservirende Wirkung auch größer. Vollständig kann dieselbe mit praktisch anwendbaren Salzmengen niemals werden; denn die Reaction kann sich nie vollenden, und das übrig bleibende Ammoncarbonat gibt durch seine Verflüchtigung selber den Anstoß zu einer rückläufigen Umsehung, aus welcher nach und nach mehr und mehr flüchtiges Salz resultirt.

Wenn somit das schwefelsaure Kali als ein nur im Uebermaße wirksames und auch dann noch unvollständiges Conservierungsmittel bezeichnet werden muß, so scheint dieselbe Schlussfolgerung auch zutreffend zu sein für Magnesiumsulfat, da auch bei der Einwirkung von diesem Salze auf kohlensaures Ammoniac in den der Natur der Sache

entsprechenden Verdünnungsgraden auch nach Tagen keine unlösliche Abscheidung erfolgt. Das Ausbleiben eines Niederschlages muß freilich in diesem Falle nicht wie beim Kali zugeschrieben werden der großen Löslichkeit des entstehenden Carbonates, sondern der bekannten Eigenschaft der Magnesia, mit Ammoniak gern lösliche Doppelsalze zu erzeugen. Dieser Unterschied ist aber für uns ohne großes Gewicht, da, so lange weder Abscheidung, noch vollständige spontane Umsetzung, worauf natürlich in diesem Falle ebensowenig zu rechnen ist, erfolgt, allerorts in der Flüssigkeit Gelegenheit zur rückläufigen Reaction gegeben ist. Der Anstoß zu dieser rückläufigen Reaction wird, wie wir bereits mehrfach erörtert haben, gegeben werden, durch Verflüchtigung von etwas kohlensaurem Ammoniak. Kurz wir kommen auf dem Wege der Herleitung aus bereits Bekanntem auch für die schwefelsaure Magnesia zu dem Resultate, daß sie auch im Uebermaß gebraucht nur unvollständig auf das Ammoniak der Fauche conservirend wirken wird.

Direkte Versuche über den gleichen Gegenstand lehren das Folgende. Von dem Ammoniak einer verdünnten (0,23 % NH₃) Lösung von kohlensaurem Ammoniak war nach dem angegebenen Zeiten noch vorhanden in Procenten des ursprünglichen bei Zusatz von reichlich 1 Äquivalent der folgenden Körper:

	Magnesiumsulfat	Kaliumsulfat	ohne Zusatz
nach 2 Tagen	91 %	91 %	91 %
" 7 "	82 "	82 "	79 "
" 14 "	69 "	71 "	69 "

Bei beiden Salzen, die kein unlösliches Präcipitat zu bilden im Stande sind, ist also in diesem Falle beim Gebrauch von nur reichlich 1 Äquivalent gar keine deutliche Wirkung zu verspüren. Beim Gebrauch im Uebermaß ist eine kleine Wirkung allerdings zu erwarten. Auch habe ich einige Versuche ausführen lassen, durch welche diese Erwartung bestätigt wird.

Während in einem solchen Versuche innerhalb 9 Tagen aus einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak 35 % des Ammoniak's verloren ging, wenn nur etwas mehr als 1 Äquivalent schwefelsaure Magnesia vorhanden war, konnte dieser Verlust unter genau vergleichbaren Umständen auf 16 % also weniger als die Hälfte vermindert werden, wenn beinahe 3 Äquivalent schwefelsaure Magnesia zugegen waren.

Mit diesen Resultaten scheinen allerdings im Widerspruche zu stehen die Ergebnisse der Morgen'schen Untersuchung¹⁾, durch welche

1) Vergl. Landw. Versuchsw. Bd. 27, S. 183.

für schwefelsaure Magnesia ebensowohl wie für Chlormagnesium ein starkes Ammoniakabsorptionsvermögen constatirt wurde, auch selbst wenn die Mischung in äquivalenten Mengen erfolgte, während mit schwefelsaurem Kali ebenso negative Resultate erhalten wurden wie in meinen Versuchen. Der Grund des Widerspruchs liegt auf der Hand, wenn man die näheren Umstände der Versuchsführung nachsieht, und so liegt die Differenz glücklicher Weise nicht in den behaupteten Thatsachen. Die Frage wird sonach nur sein, welche Versuchsführung entspricht den praktischen Verhältnissen, um derentwillen die Versuche unternommen worden sind, am besten?

Die Morgen'sche Versuchsanstellung ist wirklich von der unseren so abweichend, daß der Unterschied kaum größer gedacht werden kann. Morgen vermengte die Salze trocken, dann wurde angefeuchtet stehen gelassen und endlich — das dann noch flüchtige Ammoniak durch Hitze auf dem Wasserbade verjagt. Habe ich also die natürlichen Umstände nachzuahmen versucht, und mit verdünnten Lösungen gearbeitet, so wählte Morgen ein Minimum von Wasser, so wenig, daß die meisten der in Betracht kommenden Salze ungelöst bleiben müssen. So lange die Masse feucht war, konnte eine Umsetzung natürlich auch unter diesen Umständen eintreten; aber sobald das Wasser durch Verdampfung entfernt war, war das gerade nun bestehende Stadium der Umsetzung fixirt, das noch bestehende kohlen-saure Ammoniak wurde verjagt, aber kohlen-saure Magnesia und schwefelsaures Ammoniak konnten sich nicht mehr umsetzen, wie sie bei einer bleibenden Digestion gethan haben würden, denn das nothwendige Behikulum aller chemischen Umsetzung, das Wasser, fehlte¹⁾.

Trotzdem glaube ich, daß die Morgen'schen Untersuchungen der vielfachen Variation der angewandten Mengenverhältnisse wegen, theoretisch werthvoll sind. Vor einer unmittelbaren Anwendung der so sich ergebenden Schlußfolgerungen in der landwirthschaftlichen Praxis wird aber gewarnt werden müssen, da eben ein Uebermaß von Wasser in

1) Ich habe mich selbst durch weitere Versuchsanstellungen davon überzeugt, daß trockenes Pulver von kristallisirtem Magnesia-sulfat aus einer Atmosphäre, worin viel kohlen-saures Ammoniak verdunstete, innerhalb einer Woche eine nicht unerhebliche Menge, mehr als 1 % seines eignen Gewichtes, von Ammoniak zu absorbiren vermochte, eine Fähigkeit, welche unter gleichen Umständen dem schwefelsauren Kali und auch dem trockenen Gypse so gut wie ganz abging. Hieraus folgt also, ganz in Uebereinstimmung mit Morgen, daß die trockenen Magnesia-salze ein größeres Ammoniakabsorptionsvermögen besitzen als selbst der Gyps und die Erklärung ist offenbar zu suchen in der Bildung von Doppelsalzen von Magnesia und Ammoniak. Aber Magnesia-lösungen wirken nach meinen Erfahrungen ganz anders.

der Flüssigkeit, die im Miste circulirt unter den Verhältnissen einer rationellen Düngerbereitung immer vorhanden ist. Trotz der Morgen'schen Versuche glaube ich daher zu den Conclussionen rathen zu müssen.

5. Schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, Doppelsalze aus beiden und andere Salze, die mit verdünnten Ammoniaklösungen keine unlöslichen Abscheidungen bilden, haben kein sehr erhebliches Ammonial conservirendes Vermögen.

Wenn trotzdem Stickstoffconservirung durch Stassfurther Salze (wie z. B. durch Fittbogen)¹⁾ constatirt worden ist, so liegt dies ohne Zweifel in der Verhinderung der Beschimmelung des Mistes durch die Einverleibung dieser Stoffe, ferner in der Feuchterhaltung des Düngers durch die in den Salzen anwesenden Chloride, wodurch die Ammonialverdunstung (resp. sonstiger Stickstoffverlust) natürlich indirekt verhütet wird.

Ueberhaupt liegt mir jede Propaganda gegen die Einverleibung der genannten Salze in den Stalldünger ferne. Ich wünschte nur einem schärferen Auseinanderhalten der Art der Wirkung das Wort zu reden, weil jede Unklarheit in solchen Dingen manche verkehrte Anwendung herbeiführt und demgemäß hervorzuheben, daß die speciifische conservirende Wirkung des Gypses nicht getheilt wird von den Stassfurter Salzen, aber bei dem Eisenvitriol noch im höheren Maße gefunden wird als bei dem Gypse selber.

Außer den eben beschriebenen Versuchen zur Erörterung der conservirenden Wirkung von Gyps und ähnlichen Stoffen auf den Stallmist habe ich auch einige Versuche mit Stallmist selber zur Ausführung gebracht.

Als Ausgangspunkt dieser Versuche, welche natürlich, wenn wir die eben beschriebenen Erscheinungen richtig beobachtet und gedeutet haben, die eben gemachten Schlußfolgerungen werden bestätigen müssen, dienen mir die Versuche von Joulié²⁾, die mit ihren unerwarteten Resultaten in manchen Kreisen einige Aufregung hervorgerufen haben.

Ueber die Führung und die Resultate dieser Versuche mag kurz das Folgende gesagt werden.

Kleinere Mengen (gewöhnlich weniger als ein kg) eines künstlich aus Strohhäcksel, Pferdekoth, Urin und Wasser zusammengemischten

1) Vgl. Schulz-Lupitz, Die Kolibüngung 1882, S. 19. Auch mir sind aus der Praxis Vortheile bekannt, die ganz in derselben Richtung gehen.

2) Compt. rend. 1884. I, p. 1444. Mehr ausführlich Annal. agron. 1884 Nr. 27 S. 298; Referat: Centralbl. f. Agriculturchemie 1885. S. 152.

Stallmistes wurden mit und ohne Zusatz von Gyps und ähnlichen Mineralstoffen ein halbes Jahr lang in durchlässigen Gefäßen also bewahrt, daß die abgelassene Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder oben aufgeschüttet wurde und, abgesehen von Gärungsgasen und Verdunstungswasser, Nichts verloren wurde.

Unter diesen Umständen nahm der französische Forscher Verluste wahr von ungefähr ein Fünftel des Gesamtnitrostoffs, während die Hälfte des Ammoniaknitrostoffs (oder bei größerer Oberfläche noch mehr) verschwunden war. Diese Verluste nun steigerten sich auf den Zusatz von $1\frac{1}{4}$ % Gyps zu dem feuchten Miste, so daß unter diesen Umständen ein Drittel des Gesamtnitrostoffs und zwei Drittel des ursprünglichen Ammoniakgehaltes verloren gingen. Mit Kalkbeimischungen wurden sehr ähnliche Erfahrungen gemacht als mit Gyps. Andere Sulfate als Conservierungsmittel wurden überhaupt nicht verwendet, wie denn der Versuch ursprünglich zu einem ganz anderen Zwecke angestellt worden war.

Nun ist allerdings sogleich auffallend, daß diese Versuche durchaus nicht unter Verhältnissen angestellt sind, die den natürlichen des Mistes auf der Düngerstätte entsprechen. Vor Allem mußte die Durchlüftung in den kleinen Mengen einer porösen Masse, aus denen die Flüssigkeit hinweglief, trotz der gegentheiligen Besorgniß des Versuchsanstellers sehr viel bedeutender sein als unter natürlichen Verhältnissen, und eine Anmerkung¹⁾ des Referenten (König) im Centralblatte legt schon deutlich den Finger auf diese Wunde. In Folge dieses Umstandes war die Oxydation des Düngers eine ungewöhnlich große. Nach Ablauf von einem halben Jahre waren über die Hälfte der ursprünglich anwesenden Trockensubstanz verschwunden, während dieser Verlust in den bekannten, häufig citirten Versuchen von Wölcker in derselben Zeit um 37 % betrug und bei diesen Versuchen im Großen doch auch etwas außer durch Oxydation verloren gegangen sein wird. E. Wolff, der seine ebenso bekannten Versuche im kleineren Maßstabe und in Holzkisten anstellte, verlor in 15 Monaten etwa 57 % Trockensubstanz, also nur wenig mehr als Soulie in einem halben Jahre. Bei den ganz neuen Versuchen von Heiden, wurde innerhalb 15 Wochen Zeit 35 % der Trockensubstanz eines Misthaufens verloren, während dieser Verlust durch Beimengung von Gyps auf die Hälfte beschränkt werden konnte, aus welchem Allem die sehr viel stärkere Fäulung bei den in Rede stehenden kleinen Versuchen hervorleuchtet, und ich meine, diese sehr viel stärkere Fäulung muß erklärt werden aus dem künstlich gesteigerten Luft-

1) S. 162. A. a. O.

zutritt, der ja gerade durch die kleineren Dimensionen von Apparaten, Versuchssubjekten und Flüssigkeitskolumnen von selber begünstigt wird.

Ich habe, um die Gemüther meiner Umgebung zu beschwichtigen, wie gesagt auch einige kleine Versuche mit Stallmist unternommen, mit und ohne Conservierungsmittel.

Der frische Mist wurde in guten Durchschnittsmustern, die alle genau 7 kg schwer waren, in Steintöpfe eingestampft, die von oben nur lose bedeckt waren. Wenn ich die Durchlüftungsverhältnisse, wie sie in verhältnißmäßig kleinen Gefäßen bestehen, vergleiche mit denen im Großen, wo die äußere Lage eines vielleicht ziemlich lockeren Haufens, die große Masse des Innern vor Oxydation schützt — und durch vielfache Versuche mit Sauerfutter bekommt man einiges Urtheil in dieser Richtung — so glaube ich, daß in meinen Versuchsbedingungen der Natur der Dinge näher gekommen bin als Foulie, trotzdem kein Landwirth seinen Dünger in dichten Silos einzustampfen pflegt. Der Verlust an organischer Substanz in meinen Versuchen betrug nach knapp 5 Monaten im Mittel der 4 Versuche 13 %, so daß diese Versuche im Gegensatz zu Foulie eine weniger intensive Zersetzung repräsentiren, als sie in der Praxis gemeinhin vorzukommen pflegt.

Uebrigens waren bei den Heiden'schen Versuchen mit Gyps die Verluste gar nicht so sehr viel größer.

Ich habe nun unter diesen Bedingungen die folgenden Resultate erhalten:

	Stickstoff	Stickstoff als Ammoniak
Im ursprünglichen Miste	0,27 %	0,05 %
Im Mist 1/2 Jahr ohne		
Beimengung bewahrt	0,17	0,02
Mit 1/2 % Gyps	0,17	0,04
Mit 1 1/2 % Gyps	0,22	0,025
Mit 3/4 % Eisenvitriol	0,21	0,02

oder weil diese Zahlen, wegen etwas ungleichem Gehalte der analysirten Mistproben an erdigen Bestandtheilen¹⁾, berechnet nach Abzug derselben:

	Stickstoff	Stickstoff als Ammoniak
Ursprünglich	0,43 %	0,81 %
Ohne Beimengung	0,22	0,025
1/2 % Gyps	0,28	0,06
1 1/2 % Gyps	0,43	0,05
3/4 % Eisenvitriol	0,33	0,03

1) Der Mist war einem sog. Laufflatte entnommen, in welchem theilweise Erdeinstreu gebraucht wurde.

In jedem Falle ergibt sich als Resultat dieses, daß der Mist ohne Beimengung am meisten Stickstoff verloren hat, daß wenn man demselben soviel Gyps beimengt (0,5 %), als gewöhnlich als Einstreu in die Stallung empfohlen wird, man Stickstoff und namentlich Ammoniak conservirt, daß etwas mehr Stickstoff dagegen etwas weniger Ammoniak conservirt wurde, wenn man den Gyps durch sein Aequivalent an Eisenvitriol substituirt, und daß eine Vermehrung des Gypses ungefähr auf die von Foulie verwendete Menge, den Gesamtstickstoff sehr gut conservirt, während dem Ammoniakverluste allerdings auch in diesem Falle nicht ganz vollständig vorgebeugt werden konnte.

Hiermit steht in ziemlicher Uebereinstimmung die Menge von Ammoniak, welche in Schälchen mit Schwefelsäure beschickt in den Töpfen selbst nachgewiesen werden konnte, durch welche Vorrichtung wenigstens eine dem Gesamtverluste ungefähr proportionale Menge von Ammoniak nachgewiesen werden konnte, und welche Zahlen daher ein Maß abgeben für die mittlere Tension an Ammoniak, welche die Versuchsperiode über in den Steintöpfen geherrscht hat. In dem Topfe, in welchem Mist ohne Zusatz eingestampft war, wurden 7 mgr Stickstoff in der Form von Ammoniak in Schwefelsäure aufgefangen. In den beiden Töpfen mit Gyps nur 6 mgr, in dem Topfe mit Eisenvitriol nur 5 mgr. Die Differenzen sind zwar nur gering, aber da sie alle in derselben Richtung gehen, zweifellos, und man muß sich dieselben eben, da in den lose bedeckten Töpfen nur ein Bruchtheil aufgefangen wurde, vervielfältigt denken.

Ich gebe diese wenigen Versuche für nicht mehr als sie sind. Sie stellen dar eine einzelne Erfahrung. Aber trotzdem sind sie wohl geeignet zu beweisen, daß einmal dem Gyps, selbst in den kleinen Mengen, in welchen man sein Ausstreuen in den Stallungen empfiehlt, eine entschiedene conservirende Wirkung zukommen kann, und daß dasselbe auch vom Eisenvitriol gilt, für den theoretisch die gleiche Wirkung vorausgesetzt werden kann.

Zum Anderen ersehen wir freilich auch aus diesen Versuchen, ebenso wie aus denen mit kohlensaurem Ammoniak selber, daß diese conservirende Wirkung keine so vollständige ist, wie sie häufig von landwirthschaftlichen Schriftstellern und von eifrigen Wanderlehrern dargestellt wird.

Dagegen fühle ich keinen Beruf, die ganz paradoxen Versuchszahlen von Foulie zu erklären. Nur dieser Hinweis sei mir gestattet, und dasselbe gilt auch für die Unregelmäßigkeiten, die diesen wie allen Versuchen mit einem Materiale wie Stallmist anhaften und von jeher angehaftet haben. Der Stallmist erleidet nicht bloß Oxydationen und

Befestigungen anorganischer Art, sondern auch wirkliche Gährungen, d. h. also Veränderungen unter dem Einflusse lebender Organismen und mehr als das, er wird gelegentlich durchwuchert von größeren Pilzen, ja aus Eiern in demselben entwickeln sich Fliegen und andere Insekten. Da nun derartige Entwicklungen einerseits von Zufälligkeiten, noch mehr aber von den conservirenden Zusätzen abhängig sind, andererseits einen erheblichen Einfluß äußeren müssen auf den Stickstoffumsatz der ganzen Masse, so sind eine Masse Unregelmäßigkeiten, wie z. B. der Zuwachs von organischem Stickstoff auf Kosten von ammoniakalischem, wozu ja die Pilze befähigt sind, aus diesem Gesichtspunkte erklärlich. Ist eine Mischung wie die von Foulie ohne Zusatz, auf diese Weise der Umbildung von Ammonial in organ. Stickstoff besonders günstig, so kann der eine Zeit lang herabgedrückte Ammonialgehalt die Ursache sein, für geringere Verluste von diesem Gase.

Ferner kann bei Foulie das Fixiren des Ammonials in den festen Theilen des Mistes, welches durch den Gypszusatz herbeigeführt wurde, eine Ursache sein für eine raschere Verbrennung des so niedergeschlagenen Ammonials in der zu stark durchlüfteten Masse u. s. w.

Daß mir in der Empfehlung des Gypses für die Conservirung des Mistes nichts geradezu Verkehrtes thun, darüber können uns die früher mehrmals angestellten vergleichenden Düngungsversuche mit gegypstem und ungegypstem Mist beruhigen, bei welchem in der Mehrzahl der Fälle die in Rede stehende Wirkung sehr deutlich war¹⁾, in keinem Falle aber die entgegengesetzte Erfahrung gemacht wurde.

Bei der Ausführung des experimentellen Theiles der vorstehenden kleinen Arbeit ist mir namentlich Herr Hofstede, Assistent an der Versuchstation, behülflich gewesen.

1) Vergl. die Versuche von Eichhorn, die zu Osthofen, ferner die von Christiani, in Frankreich die von Didieuz, und von Fellenberg-Ziegler in der Schweiz. Jahresbericht der Agriculturchemie I und II. Von einem Versuch mit Nichterfolg, aber ohne Nachtheil berichtet Mulder aus Sappemeer: Nieuwe Landb. Corr. Jahrg. III. Nr. 110.