

Der Weltverbrauch an Thoriumsalzen dürfte etwa 160000 kg Nitrat betragen, welche aus 2000 t Monazitsand mit einem Gehalt von durchschnittlich 5 % Thoriumoxyd hergestellt werden.¹

Zirkon- und Yttriumsalze sind, abgesehen von ihrer bescheidenen, wissenschaftlichen Verwendung, zur Herstellung der Nernstlampe der A. E. G. benutzt worden. Das Zirkonmetall hat in der Glühlampe der ehemaligen Elektrodengesellschaft, das metallische Tantal in der Glühlampe der Firma Siemens & Halske Anwendung gefunden.² Speziell letzteres Element hat sich in der Natur als viel verbreiteter erwiesen, als man früher angenommen. Über die Produktion und den Verbrauch an den einzelnen hier aufgeführten Metallen liegen statistische Angaben bisher nicht vor.

III.

Verbindungen der Alkalimetalle, der alkalischen Erden und des Magnesiums, Säuren und andere anorganische Produkte der anorganischen Großindustrie.

A. Die Industrien der Alkalimetalle und ihrer Verbindungen.

Unter den Verbindungen der Alkalimetalle stehen die des Kaliums und Natriums bezüglich der Vielseitigkeit ihrer industriellen Verwendung weitaus an der Spitze. Verhältnismäßig gering ist der technische Verbrauch an Lithiumsalzen, die eine gewisse therapeutische Bedeutung besitzen; und mehr zur Gruppe der chemischen Spezialitäten gehören die Verbindungen des Rubidiums und Cäsiums, von denen die ersteren in Deutschland vor allem aus den Carnallitrohlagen der Staßfurter Abraumsalze an einigen Stellen gewonnen werden.

Zur bequemen Übersicht über die Produktion einiger dieser Verbindungen folge hier zunächst eine Zusammenstellung über die Ergebnisse der Jahre 1896 und 1905, welche der offiziellen Reichsstatistik entnommen ist.

1) Private Mitteilung von C. R. Böhm. Vergl. auch Dieseldorf, Chemikerzeitung 1904 S. 737.

2) Über die verschiedenen, neueren, elektrischen Glühlampen siehe Chemikerzeitung 1906, 694, 729, 753.

Bergmännische Gewinnung.

	1896		1905	
	Förderung 1000 t	Wert 1000 Mk.	Förderung 1000 t	Wert 1000 Mk.
Steinsalz	758,9	3 249	1105,5	5 506
Kainit	877,9	13 299	2387,6	33 516
Andere Kalisalze . . .	902,7	11 857	2655,8	26 875
Kieserit	2,35	21	7,06	5
Borazit	0,18	42	0,18	30

Salzgewinnung aus wässriger Lösung.

	1896		1905	
	Menge 1000 t	Wert 1000 Mk.	Menge 1000 t	Wert 1000 Mk.
Kochsalz	547,5	14 650	612,1	14 786
Chlorkalium	174,5	22 874	373,2	44 456
Chlormagnesium	17,5	230	29,0	584
Glaubersalz	72,0	1 796	68,5	1 893
Schwefelsaures Kalium . .	19,7	3 254	48,0	7 580
Schwefelsaures Kalium-Mag- nesium	4,6	344	34,2	2 583
Schwefelsaures Magnesium .	27,2	431	58,6	866
Schwefelsaures Aluminium ¹ .	34,4	2 380	55,8	3 554
Alaun	3,4	353	4,3	472
	900,7	46 312	1 282,7	76 774

a) Natrium und Natriumverbindungen.

Außer dem Metall, das auf elektrolytischem Wege aus dem Chlorid gewonnen wird, und vor allem als Reduktionsmittel in der organischen Chemie vielfach angewandt wird, haben vor allem die folgenden Natriumverbindungen industrielle Bedeutung. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung fast aller übrigen Natriumsalze bildet das Chlorid, welches sowohl bergmännisch als Steinsalz wie aus wässriger Lösung, als Siedesalz der Salinen und Solen, gewonnen wird. Es dient vor allem auch zur Herstellung der technisch so wichtigen Salzsäure.

Über die Produktion und den Verbrauch an Chlornatrium seien folgende Angaben gegeben:

1) Die beiden letzten Salze sind gleichfalls der Reichsstatistik folgend mit an dieser Stelle aufgeführt, über die Ein- und Ausfuhrzahlen vergl. S. 93 unter Alaun, Aluminiumsulfat und andere Tonerdeverbindungen.

Produktion.

a) Steinsalz.

	Zahl der Haupt- werke	betr. Werke Neben- werke	Mittlere Belegschaft	Förderung 1000 t	Wert 1000 Mk.
1900	14	10	1233	926,6	4242
1903	16	10	2227	1095,5	5056
1904	10	9	962	1079,9	5013
1905	10	10	1075	1165,5	5506

b) Siedesalz.

	Zahl der Haupt- werke	betr. Werke Neben- werke	Mittlere Belegschaft	Förderung 1000 t	Wert 1000 Mk.
1900	70	9	3482	587,5	14268
1903	71	8	3504	598,4	14184
1904	71	8	3586	621,8	14706
1905	72	9	3601	612,1	14786

Verbrauch.

Absatz der deutschen Salzwerke

	im Zollgebiet 1000 t	nach dem Auslande 1000 t	zusammen	Einfuhr von fremden Salzen in das Zoll- gebiet 1000 t
1900	1008,5	217,3	1225,8	22,0
1903	1103,6	397,2	1500,8	19,7
1904	1124,4	320,4	1444,8	19,1
1905	1197,9	294,5	1492,4	22,2

Salzverbrauch im Deutschen Reiche, nach den Zwecken geordnet und auf die Bevölkerung verteilt.

	Zu Speisezwecken 1000 t überhaupt	kg auf den Kopf	Zu anderen Zwecken (steuerfrei) 1000 t	Zusammen zu Speise- und anderen Zwecken überhaupt 1000 t	kg auf den Kopf
1900.	434,3	7,7	565,5	999,8	17,7
1903.	466,3	7,9	649,9	1116,3	18,9
1904.	449,2	7,5	671,4	1120,6	18,7
1905.	473,5	7,8	724,3	1197,9	19,7

Das steuerfrei abgegebene Salz verteilt sich auf die folgenden Verwendungsweige:

	1900 1000 t	1905 1000 t
1. Zur Viehfütterung	109,9	115,1
2. Zur Düngung	3,4	16,4
3. Soda- und Glaubersalzfabrikation	254,4	321,5
4. Chemische und Farbenfabriken .	102,5	152,0
5. Seife und Kerzenindustrie . . .	10,5	13,2
6. Lederindustrie	37,8	52,0
7. Metallwarenindustrie	21,9	27,9
8. Glas- und Tonwaren	2,4	3,1
9. Sonstige Verwendung	22,4	23,3
	535,5	724,3

Wie sich aus der obigen Tabelle ergibt, ist der industrielle Verbrauch an Chlornatrium seit 1900 erheblich gestiegen, während der Verbrauch an Speisesalz nur prozentualiter mit der wachsenden Bevölkerung zugenommen hat. Da für industrielle Zwecke verwandtes Kochsalz steuerfrei ist, so haben sich auch die Abgaben für Speisesalz (Salzsteuer und Salzzoll) von 1900—1905 nur unwesentlich verschoben. Sie betragen durchschnittlich jährlich 0,92 Mk. pro Kopf der Bevölkerung.

Das Chlorid bildet auch das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ätznatron, Natriumoxyd, Natriumsuperoxyd, das als Oxydationsmittel in steigendem Maße verwandt wird, Natriumkarbonat (Soda), Bikarbonat, Chlorat, Sulfat, Sulfit, Hydrosulfit, Thiosulfat (unterschwefligsaures Natrium), Schwefelnatrium, Natriumnitrit (salpetrigsaures Natrium), das vor allem in der organischen Farbentechnik (für Azofarbstoffe) in großen Mengen verwandt wird, Natriumphosphat und Natriumsilikat (kieselsaures Natrium), das unter dem Namen Wasserglas bekannt ist.

Die Salpetersäure wird wie die Salzsäure aus einer natürlich vorkommenden Natriumverbindung und zwar dem Nitrat gewonnen, welches allgemein unter dem Namen Chilisalpeter bekannt ist. Bei dieser Fabrikation fällt als Nebenprodukt vor allem saures Natriumsulfat ab.

Die Natriumverbindungen zeichnen sich vor den in den meisten Beziehungen überaus ähnlichen Kaliumverbindungen durch größere Billigkeit, jedoch häufig durch geringere Kristallisationsfähigkeit und größere Löslichkeit aus. Die Schwierigkeiten, welche sich aus diesen Gründen bei der Reindarstellung dieser Verbindungen zeigten, sind zum Teil wie bei dem Natriumbichromat (siehe unter Chrom), dem Natrium-Blutlaugensalz und Natriumcyanid¹ heute

¹) Über die Umwandlungen auf dem Gebiete der Cyanverbindungen inkl. der Blutlaugesalze vergl. besonders Bertelsmann: Die Technologie der Cyanverbindungen 1906.

überwunden worden. Alle hier aufgeführten Salze und eine Reihe anderer zwar auch technisch verwendeter Salze, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann, finden in der deutschen chemischen Industrie steigenden Absatz. Ein erheblicher Export findet statt bei Ätznatron, dem Karbonat, Silikat, den verschiedenen Schwefelverbindungen, wohingegen das Nitrat und auch das meist elektrolytisch gewonnene Chlorat importiert werden müssen.

Ätznatron.¹

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	71	14	5084	1093
1905	272	52	5925	1215
1906	84	16	6101	1252

Natriumkarbonat (Soda), kalziniert.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	179	16	43690	3923
1905	143	12	46768	3975
1906	189	16	46556	3880

Kristallisierte Soda (Soda aller Arten inkl. kristallisierte).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	59	3	3050	168
1905	79	4	4112	216

Natriumbikarbonat (doppeltkohlensaures Natrium).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	150	17	1524	328
1905	128	14	1881	404
1906	101	10	2121	441

Natriumsulfat und Bisulfat (neutrales und saures schwefelsaures Natrium).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	9598	288	40189	1206
1905	4752	143	48470	1454
1906	6818	244	50533	1516

¹⁾ Über die Produktion an Natriummetall, die recht bedeutend ist, liegen leider keine Angaben vor. Die Reichsstatistik führt die Alkalimetalle zusammen mit anderen Metallen auf, so daß auch hier ein Anhalt zu Produktionsschätzungen fehlt.

Schwefelnatrium und Schwefelkalium.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	300	37	5488	796
1905	309	39	6569	887
1906	515	65	6730	917

Natriumsulfit und Thiosulfat (schwefligsaures und unterschwefligsaures Natrium).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	284	26	5317	532
1905	236	21	5906	591
1906	550	50	3691	371

Natriumsilikat (Wasserglas).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	111	6	10206	536
1905	112	6	11558	607
1906	135	7	11885	625

Natriumchlorid (Steinsalz, Salinensalz usw.).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	18743	401	347351	3528
1905	20726	532	284203	3162
1906	16997	464	297878	3276

Natriumnitrat (Chilisalpeter).¹

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	506172	98704	21074	4215
1905	540916	110888	20530	4311
1906	590854	121120	21459	4465

Natriumborat (Borax) und Borsäure.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2603	487	2740	817
1905	2802	524	2720	812
1906	3044	691	2795	1039

1) Über den Verbrauch an Salpeter in der Landwirtschaft vergleiche S. 113 ff.

Natriumferro- und Ferricyanid (gelbes und rotes Natriumblutlaugensalz).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	—	—	410	275
1905	1	1	378	245
1906	1	1	175	114

Cyannatrium und Cyankalium.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2	3	3290	4277
1905	3	4	4005	5206
1906	3	4	5049	7696

Natriumnitrit (salpetrigsaures Natrium).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1906 (10 Monate)	391	196	1139	578

b) Kalium und Kaliumverbindungen.

Das metallische Kalium besitzt geringere Bedeutung als das metallische Natrium, dagegen nimmt die Bedeutung des Ätzkalis, an Stelle des Ätznatrons, besonders für den Export zu, da bei der elektrolytischen Gewinnung aus den Chloriden mit der gleichen Stromenergie, wie sich aus stöchiometrischen Gründen ergibt, 40 Gewichtsteile Ätznatron, dagegen 56 Gewichtsteile Ätzkali gewonnen werden. Auch hier stellt das Chlorid den Ausgangspunkt für die Herstellung der meisten anderen Kaliumsalze dar. So wurden nach Precht¹ im Jahre 1904 von einer Gesamtproduktion von 2171201 Doppelzentner auf eine Ware von 80% berechnet, verbraucht:

	a) im Inland Doppelzentner	b) im Ausland Doppelzentner
zur Darstellung von Pottasche und Ätzkali . . .	435870	8898
„ „ „ Salpeter	151326	262480
„ „ „ chromsaurem Kalium	6263	44598
„ „ „ chloresaurem Kali	8027	167724
„ „ „ Alaun		5311
„ „ „ verschiedenen Erzeugnissen	60643	33264
zu landwirtschaftlichen Zwecken	775	986022

¹) Precht: Die norddeutsche Kaliindustrie, VI. Aufl. Staßfurt 1906, S. 43, Weikesche Buchhandlung. Über die Fabrikation der Kalisalze vergl.

Außer den angeführten Kaliumverbindungen haben noch industrielle Bedeutung Cyankalium, gelbes und rotes Kaliblutlaugensalz (Kaliumferro- und Ferricyanid), Kaliumsulfat, Bromkalium, Jodkalium und Kaliumsilikat. Der Wert der Gesamtproduktion an Kalisalzen betrug im Jahre 1906 zwischen 80 und 85 Mill. Mark. (Über die Wirksamkeit des Kalisyndikats vergl. Abschnitt II. S 30ff.)

Abraumsalze (Kalirohsalze).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	57	1	631762	12951
1905	46	1	852454	17475
1906	—	—	831293	17971

Chlorkalium.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	47	7	140765	19946
1905	223	32	156434	22120
1906	181	26	171767	24305

Ätzkali.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	61	18	24963	8737
1905	24	7	22246	7786
1906	43	13	21765	7618

Kaliumkarbonat (Pottasche).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	1955	547	10776	3772
1905	1693	491	11963	4187
1906	2099	567	12546	4140

Kaliumnitrat (Kalisalpeter).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2349	986	10405	4370
1905	2156	927	12140	5220
1906	1904	819	11589	5084

auch Kubierschky: Die deutsche Kaliindustrie, Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden III, Knapp, Halle a. S., 1907 sowie die Berichte über die seit 1905 alljährlich abgehaltenen Kalitage in der Zeitschrift für angewandte Chemie.

Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	121	15	64 400	8372
1905	131	16	67 248	8742
1906 ¹				

Bromkalium und andere Brompräparate (ohne Bromoform).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	24	66	410	1396
1905	17	43	643	1395
1906 ²	120	228	643	1094

Jodkalium und andere Jodpräparate (ohne Jodoform seit 1906).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	10	239	174	418
1905	30	900	170	528
1906 ³	18	298	168	2402

Kaliumchlorat und Natriumchlorat, nicht in Hülsen.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2376	1259	897	494
1905	2052	1088	1033	568
1906	2292	944	1335	734

Verbindungen der alkalischen Erden.
(Rohstoffe und Fabrikate.)

Nur über geringe Teile der zahlreichen zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen der drei Elemente Baryum, Strontium und Calcium liegen genaue Produktionserhebungen vor. Von technisch wichtigen Calciumverbindungen kommen in Betracht vor allem das Karbonat, welches als Kalkstein zur Herstellung von Ätzkalk, als

1) Nach dem neuen Tarif werden Kaliumsulfat und Kaliummagnesiumsulfat getrennt aufgeführt. Die Ausfuhrzahlen für die letzten 10 Monate des Jahres 1906 betrugen: Kaliumsulfat Einfuhr 31 000 Mk., Ausfuhr 5407 000 Mk. Kaliummagnesiumsulfat Einfuhr 15 000 Mk., Ausfuhr 14 906 000 Mk.

2) 3) Die Zahlen für 1906 sind nicht direkt mit den früheren vergleichbar, da in der neuen Position Bromoform und Jodoform zwei Brom- und Jodpräparate vorliegen, die früher mit Bromkalium, resp. mit Jodkalium zusammen aufgeführt wurden. Die Ein- und Ausfuhrzahlen hierfür betrugen in den letzten 10 Monaten 7000 Mk. und 467 000 Mk.

Kreide und als Marmor mannigfache Verwendung, nicht nur in der chemischen Industrie, finden; ferner seien das Phosphat (siehe auch unter künstliche Düngemittel), das Fluorid, der sogenannte Flußspat, der zur Herstellung der in der Glasfabrikation viel benutzten Flußsäure dient, und das Sulfat, der Gips, erwähnt. Technisch wichtige Fabrikate stellen Chlorkalk und Zement dar. Von Strontiumverbindungen finden sich in der Natur Strontianit (Karbonat) und Cölestin (Sulfat), welche zur Herstellung von löslichen Strontiumverbindungen dienen, die hauptsächlich in den Zuckerraffinerien und Melasseentzuckerungsanstalten zur Abscheidung von schwierig kristallisierendem Zucker, nach dem sogen. Strontianverfahren, benutzt werden. Die Produktion an Strontiumverbindungen dürfte etwa 15000 t betragen. Von den Baryumverbindungen kommen in der Natur das Sulfat (Schwerspat) und das Karbonat (Witherit) vor allem in Betracht. Der Schwerspat wird entweder in fein gemahlenem Zustande benutzt, oder auf Blanc fixe (auf nassem Wege erhaltenes Baryumsulfat) und Lithopone (siehe bei Zink S. 87) wie auf lösliche Baryumsalze, vor allem auf Chlorid verarbeitet. Auch die Glasindustrie wendet Baryumsalze neuerdings zur Herstellung von optischen Gläsern, an Stelle von Bleisalzen, an. Baryum-superoxyd endlich findet zur Herstellung von Sauerstoff und von Wasserstoffsuperoxyd Verwendung. Die Produktion an Blanc fixe und Schwerspat kann man auf 15000 t, die des Chlorbaryums auf 10000 t und die der anderen Baryumsalze etwa auf 5—6000 t schätzen.

Kalkstein und Mörtel.¹

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904 . . .	366899	5137	91599	1374
1905 . . .	396923	5537	91752	1376
1906 . . .	550422	7449	121577	1941

Flußspat.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	16	—	13540	542
1905	76	2	15019	601
1906	—	—	15493	720

¹⁾ In dem neuen Warenverzeichnis ist diese Position in Kalkstein, natürlich, Mörtel und Ätzkalk, geteilt worden.

Zement.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	60164	1345	580194	15955
1905	148007	3391	617891	16992
1906	233114	5128	732138	18300

Chlorkalk.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	856	77	30078	2707
1905	342	31	30667	2760
1906	1372	115	29495	207

Strontianit und Cölestin.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	18055	542	613	104
1905 ¹	13720	412	613	104

Strontiumverbindungen.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	1	—	1207	302
1905	2	1	1386	347
1906	1	—	1579	394

Schwerspat.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	3941	118	69323	2773
1905 ²	4251	128	80554	3222

Witherit.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2801	196	241	19
1905 ³	3730	261	580	46

1) 2) 3) Nach dem neuen Warenverzeichnis sind in der Aus- und Einfuhr einerseits die Sulfate des Baryums und Strontiums (Schwerspat und Cölestin), andererseits die Karbonate (Witherit und Strontianit) zusammen aufgeführt, so daß für später eine Berechnung des deutschen Verbrauches auf Grund dieser Ergebnisse für die Fabrikation der Salze eines jeden Elements leider nicht mehr möglich sein wird. In den letzten zehn Monaten betrug die Ein- und Ausfuhr an Witherit und Strontianit 5160 t im Wert von 361000 Mark und 1570 t im Wert von 126000 Mark; an Schwerspat und Cölestin wurden 15769 t zu 473000 Mark ein- und 74867 t zu 2995000 Mark ausgeführt.

Chlorbaryum.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	2428	206	4698	423
1905	2114	180	4592	413
1906	2559	218	5209	469

Verbindungen des Magnesiums.

Von Verbindungen des Magnesiums haben industrielle Verwendung gefunden: das Chlorid, das Sulfat (Kieserit und Bittersalz, die sich durch den Wassergehalt voneinander unterscheiden), das Kaliummagnesiumsulfat, welches besonders als Düngemittel, und das Karbonat, das zu medizinischen Zwecken und zur Herstellung von Pottasche nach dem Verfahren von Engel-Precht benutzt wird. Neuerdings findet auch das Superoxyd (Magnesiumperhydrol) medizinische Verwendung. Das einstmals viel umworbene Problem der Verarbeitung der sehr bedeutenden Mengen chlormagnesiumhaltiger Abfallaugen, welche besonders bei der Herstellung von Chlorkalium aus Staßfurter Karnalitsalzen resultierten, auf Salzsäure und Chlor hat durch Sinken der Salzsäurepreise einerseits und durch die zunehmende elektrolytische Chlorgewinnung aus wässrigen Alkalichloridlösungen andererseits sehr an Interesse eingebüßt.¹ Das Metall selbst wird in der Photographie (Magnesiumblitzlicht) und zur Herstellung von Legierungen neuerdings benutzt, unter denen sich die Aluminiumlegierung, das Magnalium, besonders eingeführt hat.

Chlormagnesium.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	52	2	16706	660
1905	67	3	21707	857
1906 ²	342	13	27000	1084

Kohlensaures Magnesium (künstliches und natürliches).³

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	15956	586	2377	246
1905	19536	710	3128	314
1906	39510	1040	3463	206

1) Kubierschky: Die deutsche Kaliindustrie 1907, S. 8.

2) Bei der Einfuhr sind Chlormagnesium, Bittersalz und Chlorcalcium zusammengezählt, in der Ausfuhr ist für etwa 120000 Mk. Chlorcalcium enthalten. Beide früher getrennte Positionen sind jetzt kombiniert worden.

3) Bei der Einfuhr überwiegt meist das natürliche, bei der Ausfuhr das künstliche Salz dem Werte nach.

Schwefelsaures Magnesium (Bittersalz).

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	16	1	9 243	333
1905	46	2	13 480	485
1906 ¹	—	—	12 157	438

Die Verwendung der natürlich vorkommenden kiesel-sauren Salze des Magnesiums, des Meerschaums, Serpentin, Talks usw. gehört weniger in das Gebiet der chemischen Industrie.

Anorganische Säuren.

Unter den anorganischen Säuren steht in erster Reihe die Schwefelsäure, die stets benutzt wird, so es sich um die möglichst billige Erzielung einer reinen Säurewirkung handelt. Ferner dient Schwefelsäure zur Herstellung der meisten anderen Säuren aus ihren Salzen, der Salz-, Salpeter-, Essig-, Wein-, Oxalsäure usw., zum Aufschließen der natürlichen, unlöslichen Phosphate und Überführung derselben in die sogen. Superphosphate (vergl. künstliche Düngemittel), zur Herstellung von schwefelsauren Salzen und zur Einführung des Schwefelsäureesters in viele unlösliche, organische Farbstoffe, welche durch diese Behandlung (sogenanntes Sulfurieren) in lösliche Form übergeführt werden, usw. Die Schwefelsäurefabrikation hat seit der Einführung des sogen. Kontaktprozesses eine vollkommene Wandlung erlebt; der bis dahin allein herrschende Bleikammerprozeß erhielt einen mächtigen Konkurrenten. Überall, wo man stark konzentrierte und rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid braucht, ist der Kontaktprozeß dem Bleikammerprozeß überlegen.

Nach der Reichsstatistik wurden im Jahre 1896 664 741 t sogen. englische Schwefelsäure im Werte von 17,924 Mill. Mark erzeugt, neben 4146 t rauchender Schwefelsäure im Werte von 320 000 Mk. Im Jahre 1905 dagegen werden bereits 1 182 880 t erzeugt im Werte von 31,553 Mill. Mark und 98 331 t rauchende Säure, welche etwa den zwölf-fachen Wert der Produktion von 1896, nämlich 4,083 Mill. Mark repräsentierten. Diese Einteilung der amtlichen Statistik entspricht jedoch der heutigen Technik nicht mehr; es wäre deshalb zu wünschen, daß die vom Ausschuß des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands vorgeschlagene Bezeichnung für die beiden Kate-

¹⁾ Bei der Einfuhr ist das schwefelsaure Magnesium zusammen mit Chlormagnesium aufgeführt.

gorien¹: 1. Schwefelsäure mit einem Gehalt bis zu 100 %, berechnet auf H_2SO_4 , 2. Schwefelsäure mit einem Gehalt von mehr als 100 %, berechnet auf H_2SO_4 , auch von der amtlichen Statistik angenommen würden, so daß man mit Sicherheit in der Lage wäre, die Produktion an Schwefelsäure statistisch zu erfassen, was heute nicht möglich erscheint, da die Angaben ohne Mitteilung der Schwefelsäurekonzentration gegeben werden.²

Von anderen anorganischen Säuren, die im großen gewonnen werden, seien erwähnt: die Salzsäure, die Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Arsensäure. Fast alle diese Produkte haben in den beiden letzten Jahren eine gewisse Preissteigerung erfahren, während von der Mitte des vorigen Jahrhunderts bis in die ersten Jahre des jetzigen hinein ein Preisrückgang eingetreten war, der lange Zeit hindurch eine einigermaßen befriedigende Rentabilität dieser Gewerbe kaum ermöglichte.

In der folgenden, statistischen Übersicht sind auch die Ein- und Ausfuhrzahlen von Schwefelkies mit angeführt, aus dem ein großer Teil der schwefligen Säure gewonnen wird, welche entweder im komprimierten Zustande in den Handel kommt oder auf schwefligsaure Salze, vor allem auf Bisulfite für die Zellstoff- und Papierfabrikation, verarbeitet wird oder endlich, und zwar zum größten Teil, in Schwefelsäure übergeführt wird.

Schwefelsäure.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904. . . .	16087	724	52696	2371
1905. . . .	33837	1523	47801	2192
1906. . . .	74336	3727	52720	2636

Salzsäure.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	4807	120	12373	309
1905	5594	126	12607	284
1906	4884	110	13993	315

1) Chemische Industrie, Bd. 29 (1906) 548.

2) Über die Mängel der deutschen Produktionsstatistik vergl. besonders G. Lunge, Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, Bd. I S. 613.

Salpetersäure.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	1411	395	2525	737
1905	1796	521	2720	816
1906	2018	595	1728	527

Schwefelkies.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	563 503	16 478	30 666	466
1905	552 184	21 127	35 194	497
1906	574 430	22 116	33 925	475

Künstliche Düngemittel.

Für das Jahr 1900 betrug der Aufwand der deutschen Landwirtschaft bei einer Fläche von rund 35 Mill. ha, unter Weglassung der kaum berechenbaren Kalkdüngung

Thomasmehl	900 000 t	rund 33 Mill. Mark
Superphosphat	755 000 „	45 „ „
Knochenmehl	73 000 „	7 „ „
Guano	37 000 „	6 „ „
Schwefelsaures Ammoniak	118 000 „	31 „ „
Chilisalpeter	368 000 „	66 „ „
Kalisalze	117 280 „	20 „ „
Diverse	50 000 „	5 „ „

zusammen rund 213 Mill. Mark.

Dies entspricht einer Ausgabe für künstliche Düngemittel von 6,09 Mark pro ha.

Für das Jahr 1905 betrug der Verbrauch an Handelsdünger nach einer Schätzung von M. Hoffmann² etwa

Thomasmehl	1 127 858	38 Mill. Mark
Superphosphat	993 780 einschl. Mischdünger	12 „ „
Knochenmehl	65 981	7 „ „
Guano	71 485	12 „ „
Schwefelsaures Ammoniak	205 416	50 „ „
Chilisalpeter	395 385	80 „ „
Kalisalze	800 000	24 „ „
Diverse	50 000	10 „ „

zusammen rund 301 Mill. Mark

1) Hannoversche Land- u. Forstwirtschaftliche Ztg. vom 29. Aug. 1901.

2) Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, Heft 121, S. XVII, 1906.

Da die Ziffern für Superphosphate auch Mischdünger einschließen, so muß für Ammoniak, Salpeter und Kalisalze eine Korrektur im Betrage von etwa 25 Mill. Mark angebracht werden. Der Gesamtverbrauch Deutschlands an Düngemitteln — abgesehen von Kalk, Mergel und Gips — betrug 1905 demnach rund 275 000 000 Mark. Gegenüber 1901 entspricht dies einer Ausgabe von rund 8 Mark (+ 1,9 Mark) pro ha landwirtschaftlich benutzter Fläche (1905 rund 35 Mill. ha).

Zu den schon seit längerer Zeit benutzten Düngemitteln ist in den letzten Jahren noch hinzugekommen: das basische, salpetersaure Calcium, das, nach dem Birkeland-Eydeschen Salpetersäuredarstellungsverfahren,¹ aus dem Stickstoff der Luft gewonnen wird und der sogen. Kalkstickstoff, der nach dem Verfahren von Frank und Caro² aus Calciumcarbid und Stickstoff hergestellt wird. Beide Düngemittel dürften in Zukunft noch eine große Rolle spielen, wenn die Salpeterfrage infolge unzureichender Lieferung der chilenischen Lager, deren Erschöpfung nach den Ansichten der Sachverständigen innerhalb von etwa 40 Jahren zu erwarten ist, brennend werden sollte.³

Das Birkelandsche und das Kalkstickstoffverfahren würden dann vielleicht in der Lage sein, den Markt mit den vielfachen, stickstoffhaltigen Produkten (Salpetersäure und Salze, Ammoniak und Cyanverbindungen usw.) zu versorgen. Speziell das Kalkstickstoffverfahren liefert noch eine Reihe von wertvollen Nebenprodukten wie Harnstoff, Sulfoharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, für die sich vielleicht später eine technische Verwendung im Großen ergeben wird.⁴

1) Witt, Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs, Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1906, 429, vergl. auch Zeitschr. für Elektrochemie 1907, 175.

2) Siehe besonders Frank, Vortrag auf dem VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906.

3) Vergl. jedoch auch Chemikerzeitg. 1907 S. 82, wonach die vorhandenen Salpeterlager der chilenischen Regierung allein selbst bei einer Verdoppelung des gegenwärtigen Verbrauchs noch für 125 Jahre ausreichen würden.

4) Vergl. N. Caro, Über einheimische Stickstoffquellen, Vortrag am 2. März 1904 in der Polytechnischen Gesellschaft zu Berlin, S. 21, und Guye, La fixation de l'azote et l'électrochimie, Verhandl. der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft in Luzern, 88. Jahresversammlung 1906, 79—96.

Chilisalpeter (Natriumnitrat).

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1895	459,5	71,1	13,4	3,2
1900	484,5	77,5	14,2	2,4
1906	590,8	121,5	21,5	4,5

Kalisalze vergl. S. 105ff.

Guano (künstlicher und natürlicher).

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1904	57,4	6,17	2,4	0,26
1905	75,5	8,29	4,0	0,43
1906	56,5	5,55	5,4	0,41

Knochenmehl.

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1904	27,0	2,43	15,7	1,41
1905	30,6	2,90	14,6	1,38
1906	3,75	3,23	19,0	1,81

Ammoniumsulfat vergl. S. 76.

Thomasmehl.

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1904	150,8	3,69	258,8	7,24
1905	198,8	4,67	270,9	7,59
1906	192,9	4,53	354,4	10,1

Superphosphat.

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1904	91,3	5,11	115,9	7,67
1905	109,7	6,36	129,9	6,95
1906	76,4	4,43	104,7	6,27

Calciumphosphat (natürliches).

	Einfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark	Ausfuhr 1000 t	Wert Mill. Mark
1904	508,6	23,4	3,2	0,16
1905	501,0	25,0	3,7	0,20
1906	530,7	26,5	5,5	0,39

Andere Produkte der anorganisch-chemischen Industrie.

Zu dieser hier zusammengefaßten Gruppe gehören eine Reihe chemisch durchaus heterogener Substanzen: Die Nichtmetalle Schwefel, Phosphor, Arsen, Brom und Jod, ferner Calciumcarbid, dessen Verwendung zur Herstellung von Kalkstickstoff bereits erwähnt wurde und andere Carbide wie das Siliciumcarbid (Carborundum), das in erheblichen Mengen besonders aus Amerika eingeführt wird. Die deutsche Carbidindustrie genügt dem stark gestiegenen Konsum nicht, besonders macht sich der Mangel an größeren, disponiblen Wasserkraften störend geltend. Der Gesamtverbrauch an Carbid, das in erster Linie bisher zur Herstellung von Acetylen diente, betrug im Jahre 1905 etwa 25000 t, wovon die Inlandswerke etwa 8000 t lieferten.¹

Beim Schwefel und Jod überwiegt der Import sehr erheblich, beim Phosphor um ein geringes, während ein ziemlich starker Export an Zündhölzern stattfindet. Brom und Bromsalze werden trotz der bedrohlichen, amerikanischen Konkurrenz exportiert. Im Jahre 1906 betrug der Absatz der Bromkonvention 906991 kg gegenüber 77432 im Jahre 1905. 13,5 % (1905 19,5 %) wurden als Bromsalze zu Kampfszwecken nach Amerika exportiert. Auch komprimierte Gase, welche in Stahlflaschen zur Versendung gelangen, werden stark exportiert. Die deutsche Produktion an Kohlensäure, welche nach einer Schätzung von sachverständiger Seite etwa 30 Mill. kg beträgt, findet vor allem Verwendung in der Mineralwasserfabrikation, die ebenfalls sehr zum Export beiträgt. Außer der Kohlensäure werden in flüssigem resp. in stark komprimiertem Zustand fabrikmäßig gewonnen: schweflige Säure (Schwefeldioxyd), Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft, welche letztere, nach dem Verfahren von Linde gewonnen, neuerdings im flüssigen Zustand in den Handel gekommen ist.²

Schwefel.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	41030	4513	1418	170
1905	39989	4399	1199	144
1906	41390	4553	1582	190

1) Vergl. den Aufsatz von B. Hammar, Stand der Acetylen- und Carbidindustrie. Technische Rundschau. Beilage zum Berliner Tageblatt 30. Januar 1907.

2) Vergl. auch Lohmann, Industrie der verdichteten und komprimierten Gase 1904.

Phosphor.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	*220	665	236	741
1905	108	597	228	717
1906	208	628	229	618

Zündhölzer.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	196	106	1640	853
1905	32	130	1327	717
1906	515	288	1385	754

Brom.¹

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	5	14	208	623
1905	—	—	156	406
1906	—	—	171	258

Jod.¹

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	272	5991	30	697
1905	377	12821	27	942
1906	297	5341	46	924

Calciumkarbid.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	14840	3042	608	134
1905	17256	3710	709	163
1906	22727	4898	531	122

Kohlensäure.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904	603	60	5217	522
1905	796	72	9317	659
1906 ²	73	9	3926	353

1) Bromkalium und Jodkalium vergl. S. 107ff.

2) Für Januar/Februar sind die anderen verdichteten Gase unter Kohlensäure aufgeführt. Die Zahlen besitzen demnach nur einen relativen Wert.

Andere verdichtete Gase.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1906 März/Dezbr.	26	104	795	3178

Mineralwasser.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904. . . .	8952	2596	43471	6521
1905. . . .	9806	2844	47871	7181
1906. . . .	11467	3325	45800	6970

IV.

Produkte der organisch-chemischen Industrien.

Alkoholpräparate (Präparate der aliphatischen Reihe).

Zu dieser Klasse gehören nicht nur die direkten Abkömmlinge des Äthylalkohols (Spiritus), sondern auch andere Alkohole wie Methylalkohol (Holzgeist), der Amylalkohol, der in dem sogen. Kartoffelfuselöl enthalten ist, das Glycerin, das wichtige Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation, die verschiedenen Oxydationsprodukte der Alkohole wie die Aldehyde und Ketone, unter denen besonders der Formaldehyd und das Aceton genannt seien, und organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Wein-, Oxal- und Zitronensäure, usw. Auch die verschiedenen Äther und Verbindungen der Säuren mit den Alkoholen, welche den Namen der Säureester führen (der bekannteste Ester ist der in der Fabrikation des rauchlosen Pulvers viel gebrauchte Essigester), die bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole entstehenden sogen. Halogenalkyle wie Chlormethyl, welche zu Synthesen aller Art dienen, ferner Verbindungen wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloralhydrat und Schwefelkohlenstoff werden zu dieser Gruppe gezählt.

Genaue Produktionserhebungen finden von Reichswegen statt für den Äthylalkohol, der vor allem in den landwirtschaftlichen Brennereien gewonnen wird. (Vergl. landwirtschaftliche Gewerbe B. Seite 130.)

Holzgeist.

	Einfuhr t	Wert 1000 Mk.	Ausfuhr t	Wert 1000 Mk.
1904. . . .	4926	3448	1681	1429
1905. . . .	4768	2861	2032	1524
1906 ¹	3565	1961	1136	875
März/Dezember	gereinigt	37 ²	641	481

1) 2) In der Einfuhr des gereinigten Methylalkohols sind auch die geringen Mengen eingeführten Äthers enthalten.