

stimmt. Die Schwierigkeit der Untersuchung lag hierbei darin, daß das bekannte Fehlen einer Kettenreaktion nur extrem kleine Ausbeuten erwarten ließ, während andererseits aus den früher dargelegten Gründen die Verwendung möglichst gut monochromatisierter Strahlung wünschenswert war. Die Untersuchungen ergaben für die angewandten vier Wellenlängen einen Betrag von etwa 1200 kcal in immerhin so guter Übereinstimmung, daß schließlich auch die Reaktion der photographischen Schicht als eine Bestätigung für die Maßgeblichkeit der Sekundärelektronenenergie für die chemische Wirksamkeit angesehen werden kann. Die beobachteten Absolutwerte der Silberabscheidung stimmten mit den von *Eggert* und *Noddack* ermittelten befriedigend überein. Unterstellt man, daß der photographische Entwicklungsprozeß jedenfalls bei geringen Schwärzungen einfach auf eine Multiplikation der primär abgeschiedenen Silbermenge hinausläuft, so steht dieser Befund auch in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Glocker* und *Berthold*²⁵⁾ über die entwickelte Platte. Diese Autoren hatten einen Zusammenhang zwischen dem Schwärzungsvermögen von Röntgenstrahlen und ihrem Ionisierungsvermögen auf Luft festgestellt, die eben beide durch die jeweilige Ausbeute an Sekundärelektronen bestimmt werden. Die praktisch interessierende Röntgenempfindlichkeit der entwickelten photographischen Platte ist im wesentlichen durch das Absorptionsvermögen der Schicht bestimmt.

Es ist auffällig, wie groß der Betrag der Sekundärelektronenenergie für die Reaktion der photographischen Schicht gefunden worden ist, wenn man bedenkt, daß nach *Frankenburger*²⁶⁾ nur 65 bis 69 kcal für den Übergang des Elektrons vom Bromion auf das Silberion notwendig sind. Aber im Grunde ist dies nur eine Wiederholung des Befundes von *Eggert* und *Noddack*, die mit einem Röntgenquant, das 10 000mal größer war als ein Lichtquant, nur eine 1000mal größere Silberabscheidung erhielten. Rechnet man mit Elektronenenergien, so ergibt sich eine Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen für den chemischen Prozeß im Betrage von 5 bis 6%. Bemerkenswerterweise führt ein anderer Fall, bei dem eine gleiche Überschlagsrechnung möglich ist, zur gleichen Größenordnung der Ausnutzung. Bei der Röntgenzersetzung des Chloroforms wurde auf Grund von Beobachtungen eine Kettenlänge von 10 bis 20 Gliedern unterstellt. Hält man sich an die letztere Zahl, so bedarf der chemische Primärakt

offenbar das 20fache der zur Bildung eines Mols Chlorwasserstoff erforderlichen Elektronenenergie, also etwa 420 kcal. Dieser Primärakt besteht nun zweifellos in der Ablösung eines Chloratoms oder eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff in Chloroform, wozu etwa 73 bzw. 97 Kalorien notwendig sind. Die Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen zur Lösung chemischer Bindungen beträgt also unter der Annahme einer Kettenlänge von 20 Gliedern etwa 20%. Bei einer Verdoppelung oder Vervierfachung der Kettenlänge, wie sie mit dem über die Röntgenzersetzung vorliegenden Versuchsmaterial ohne weiteres vereinbar ist, würde man auf 10 bzw. 5% Ausnutzung kommen, also in dieselbe Größenordnung, wie sie bei der photographischen Schicht sicher hat festgestellt werden können. Die Deutung dieses Befundes ist darin zu suchen, daß die sehr energiereichen Elektronen ihre Energie nicht in die vielen kleinen Beträge unterteilen, die zur chemischen Anregung gerade notwendig sind, sondern daß beim Stoß die Stoßpartner sehr viel tiefer gehende Änderungen erfahren, wie z. B. die Anregung kernnaher Niveaus. Wenn die so übertragene Energie auch durch Ausstrahlung wieder abgegeben werden und durch neue Absorptionsakte wieder anderen Partnern zugute kommen kann, so verläuft doch dieser Umweg längst nicht quantitativ in dem Sinne, daß schließlich alles auf die geringen Größen der chemischen Anregungsenergien unterteilt wird. So ergibt sich in bezug auf die chemische Ausnutzung ein geringer Nutzeffekt. Insofern die chemische Wirksamkeit von Röntgenstrahlen wesentlich mit der von β -Strahlen ist, hat es auch Sinn, sie mit der chemischen Wirksamkeit von α -Strahlen zu vergleichen. Es ist bemerkenswert, daß *Lind*²⁷⁾ bei Beobachtungen über die Wirksamkeit von α -Strahlen für die Umwandlung ihrer Energie in chemische Energie in der entsprechenden Weise ganz ähnliche Ausnutzungsfaktoren berechnet. So ergibt sich für die Zersetzung von Wasser durch α -Strahlen 6,4%, von Chlorwasserstoff 1,8%, von Schwefelwasserstoff 6,7% und von Ammoniak 1,2%.

Die Röntgenstrahlen stellen selbst eine hoch qualifizierte Form von Energie dar, indem sie in der Röntgenröhre mit geringem Nutzeffekt (etwa 1%) aus elektrischer Energie umgewandelt werden. Wenn man sie in ihren chemischen Wirkungen weiterhin in chemische Energie verwandelt, so tritt hierbei sogar in Bezug auf den absorbierten Bruchteil noch einmal ein Verlust von ähnlicher Größenordnung auf. [A. 88.]

²⁷⁾ S. C. Lind: The chemical effects of α -particles and electrons, S. 140 (New York 1928).

²⁵⁾ R. Glocker u. R. Berthold, Ztschr. Physik 31, 259 [1925].

²⁶⁾ W. Frankenburger, Ztschr. physikal. Chem. 105, 273 [1923].

Über den Basenaustausch von Kohlenaschen.

Von Dr. H. MÖNNIG,

(Eingeg. 10. Juli 1933.)

Chem. Laboratorium der Westfälischen Berggewerkschaftskasse, Bochum.

Der Basenaustausch in Ackerböden ist eine schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannte Tatsache; danach enthält der Boden Silicate, die die Basen der mit ihnen in Berührung gelangenden Alkali- und Ammonsalze aufzunehmen imstande sind und dafür Calcium und Magnesium in äquivalenter Menge abgeben. Es bildet sich also z. B. ein unlösliches Natrium-Kalium- oder Ammonium-Tonerde-Silicat einerseits und andererseits lösliches Calcium- oder Magnesiumchlorid.

Für die künstliche Düngung ist dieser Vorgang sehr wichtig, wird doch dadurch verhindert, daß die löslichen Düngesalze in tiefere Erdschichten versickern oder weggeschwemmt und so der Aufnahme durch die Pflanzen

entzogen werden. Ein Boden mit größeren Mengen solcher austauschfähiger Silicate ist daher für den Pflanzenwuchs besonders günstig.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten verschiedener Kohlen bezüglich der Austauschfähigkeit ihrer Aschenbestandteile untersucht. Die Versuche wurden deshalb nicht mit der veraschten Kohle vorgenommen, da sich die mineralischen Bestandteile durch den Verbrennungsprozeß wesentlich verändern; so wird z. B. etwa vorhandenes Calciumcarbonat zersetzt ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$), und das beim Verbrennen des Pyrits entstandene SO_2 ($\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{FeSO}_4$) kann durch den entstandenen gebrannten Kalk absorbiert werden.

Die mineralischen Substanzen der Kohlen sind in zwei Gruppen einzuteilen, nämlich solche, die zu den Bestandteilen der kohlenbildenden Pflanzen gehören (primäre Asche), und solche, die von außen in die Ansammlungen der kohlenbildenden Pflanzen vor und nach der Inkohlung hineingetragen wurden (sekundäre Asche). Zwischen diesen Mineralien fand bereits Basenaustausch statt, so daß also nur da die primäre Asche als solche erhalten geblieben ist, wo mineralische Bestandteile von außen nicht in die Kohle eindringen konnten. Das Vorkommen solcher Kohlen ist bekannt, sie sind naturgemäß sehr aschenarm.

Viel häufiger finden wir Kohlen mit hohem Aschengehalt. Von Wasserläufen wurden der Kohle lösliche Salze zugetragen, hauptsächlich Alkali-Calcium-Magnesiumsulfate sowie Eisen- und Calciumcarbonate, und gingen, wie oben erwähnt, Austauschreaktionen mit den bereits vorhandenen Humaten ein, was zur Entstehung neuer Humate, also zur Veränderung der primären Asche führte. Von unlöslichen Substanzen wurden vornehmlich durch den Wind Sandkörner in die pflanzlichen Ansammlungen hineingeweht. Die ursprünglich vorhandenen mineralischen Bestandteile der Kohlen haben sich also durch Austauschprozesse schon weitgehend verändert.

Systematische Untersuchungen von Kohlenflözen bezüglich der Austauschfähigkeit nach geologischem Alter wurden von *Taylor*¹⁾ durchgeführt.

Für die nachstehenden Versuche wurden die Kohlen zerkleinert, mit in Wasser gelösten Salzen versetzt und 24 Stunden dieser Einwirkung überlassen, nachdem sie vorher durch Umschütteln benetzt worden waren. Dann wurde nach dem Filtrieren und Auswaschen das Austauschprodukt im Filtrat bestimmt.

Zunächst wurde der Einfluß der Körnung bei einer Kohle der Zeche Westerholt geprüft. Die Kohle wurde gesiebt, und die Fraktionen 0,2 bis 0,5 mm, 1 bis 2 mm und 2 bis 5 mm wurden untersucht.

20 g jeder Körnung wurden, wie vorher angegeben, mit 5 g Natriumchlorid behandelt, welches zuvor in 100 cm³ Wasser aufgelöst worden war. (Des Vergleiches halber ist das ausgetauschte Ca als CaO angegeben.)

100 g Kohle tauschten aus:

Körnung 0,2 bis 0,5 mm: 0,074 g CaO
Körnung 1 bis 2 mm: 0,029 g CaO
Körnung 2 bis 5 mm: 0,013 g CaO

Tabelle 1.

Körnung . . .	0,2	0,5 mm	1—2 mm	2—5 mm
Aschengehalt	8,20 %		6,31 %	4,94 %
Zusammensetzung der Asche:	auf Kohle bezogen		auf Kohle bezogen	auf Kohle bezogen
SiO ₂	21,82 %	1,789 %	30,08 %	1,898 %
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	46,30 %	3,796 %	43,54 %	2,747 %
CaO	18,02 %	1,477 %	9,74 %	0,614 %
MgO	—	—	3,26 %	0,205 %
				1,56 %
				0,077 %

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, nimmt der CaO-Gehalt der Kohle mit dem größeren Korn nicht nur prozentual dem geringeren Aschengehalt, sondern noch erheblich mehr ab, so daß das ausgetauschte Calcium beim größten Korn den kleinsten Wert aufweist.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem diesmal zwei Stunden geschüttelt wurde.

100 g Kohle tauschten aus:

Körnung 0,2 bis 0,5 mm: 0,102 g CaO
Körnung 2 bis 5 mm: 0,030 g CaO

¹⁾ Fuel 7, 127 [1928].

Durch Schütteln wird also der Austauschvorgang erheblich beschleunigt, bei der Körnung von 2 bis 5 mm sogar mehr als das Doppelte ausgetauscht.

Diese Vorgänge spielen sich natürlich auch heute noch dort in den Steinkohlenflözen ab, wo eine salzhaltige Sole die Kohle durchdringt²⁾. Das herausgelöste Calcium findet man alsdann häufig in größeren Mengen in den Grubenwässern wieder³⁾. Auch das Calcium und Magnesium des Meerwassers rühren z. T. von Austauschprozessen her, die das darin enthaltene Kochsalz dort bewirkte, wo die Fluten Gebirgszüge umspülten. In der Praxis können bei der Kohlenwäsche derartige Reaktionen auftreten, sobald ein mehr oder weniger natriumchloridhaltiges Wasser verwandt wird.

Magnesia wurde bei allen Versuchen nur in Spuren ausgetauscht.

Die nächsten Versuche wurden nun mit Ammoniumchlorid durchgeführt, da es bekanntlich mehr Basen zu ersetzen imstande ist. Die einzelnen Körnungen wurden weiter zerkleinert, so daß sie durch das 6400-Sieb gingen. Bei fast gleich hohem Molekulargewicht des Ammoniumchlorids gegenüber Natriumchlorid wurden auch hier auf 20 g Kohle 5 g Ammoniumchlorid + 100 cm³ Wasser angewandt.

100 g Kohle gaben ab:

0,1895 g CaO = 12,88% des in der Kohle enthaltenen CaO.

Dieselbe Menge Ammoniumnitrat tauschte aus:

0,1815 g CaO = 12,34% des in der Kohle enthaltenen CaO.

Es wird hierdurch die von *Henneberg* 1858⁴⁾ gemachte Beobachtung, daß von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat fast gleich große Mengen NH₃ durch die Ackerböden absorbiert werden, auch bei dieser Steinkohlenasche bestätigt, da ja das Calcium in gleicher Menge abgegeben wird.

Die bereits mit Ammoniumchlorid 24 h behandelte Kohle wurde nun zum zweiten-, drittenmal usw. auf ihre Austauschfähigkeit untersucht und dabei folgende abnehmende Reihe festgestellt:

Tabelle 2.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Es wurde abgegeben . . .	0,1895	0,1895	0,1170	0,0855	0,0740	0,0630	0,0550	0,0430	0,0410	0,0400	0,0400	0,0355

Insgesamt wurden durch diese 12 Versuche 0,9730 g CaO = 66,2% des in der Kohle vorhandenen CaO abgegeben. Es gelingt hiernach, den größten Teil des Calciums der Steinkohlenasche stufenweise auszutauschen, ein Beweis, daß dieser Prozeß dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. *E. Biesalski*⁵⁾ kommt auf Grund verschiedener Arbeiten zu dem Ergebnis, daß der Basenaustausch ein Grenzgebiet zwischen einem rein chemischen und kolloidchemischen Vorgang darstellt, bei dem Massenwirkungsgesetz und *Freundlich*sche Adsorptionsgleichung gleichzeitig Anwendung finden. *Kelley* berichtet in seiner Arbeit „Landwirtschaftliche Bedeutung

²⁾ Vergl. *Taylor*, Fuel 7, 66 [1928].

³⁾ Vergl. *Winter*, Mönnig, Glückauf 1932, Nr. 16, S. 368—373.

⁴⁾ Vergl. Jahresbericht über die Fortschritte d. Agrikulturchemie 1858, S. 25.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160, 107—127, Berl. Techn. Hochschule.

der Basenaustauschfähigkeit^{a)}“, daß durch einmaligen Zusatz einer Salzlösung stets nur ein Teil der austauschfähigen Basen abgegeben wird, und daß gewöhnlich 50–80% auf Calcium entfallen; dann folgen Magnesium, Kalium und Natrium. Der von ihm erörterte stufenweise Austausch in Ackerböden, der sich nach dem Massenwirkungsgesetz vollzieht, trifft auch auf die mineralischen Bestandteile der Kohle zu, so daß diese mit den im Ackerboden befindlichen Verbindungen identisch sein dürften.

Zur weiteren Untersuchung gelangte nun das zerkleinerte Material der Körnung 1–2 mm.

Die Kohle wurde mit konz. Salzsäure 24 h behandelt; es lösten sich:

0,010% SiO_2
0,132% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
0,480% CaO
0,143% MgO

Bei 24stündiger Behandlung der ursprünglichen zerkleinerten Kohle mit Ammoniumchlorid (auf 100 Kohle, 25 NH_4Cl , 500 H_2O) wurde ausgetauscht: 0,110 g CaO = 17,9% des in der Kohle enthaltenen CaO . Es wird mithin ein erheblicher Teil des salzsäurelöslichen CaO mit Ammoniumchlorid herausgelöst.

Um zu ermitteln, bei welcher Versuchsmenge Ammoniumchlorid der höchste Betrag des abgegebenen

Calciums erreicht wird, wurden Mengen von 0,4–40 g Ammoniumchlorid zu einer Versuchsreihe herangezogen.

Tabelle 3.

Es tauschten aus:

0,4 g NH_4Cl	0,056 g CaO	
0,8 g NH_4Cl	0,056 g CaO	
1,2 g NH_4Cl	0,068 g CaO	
1,6 g NH_4Cl	0,068 g CaO	
2,0 g NH_4Cl	0,070 g CaO	
4,0 g NH_4Cl	0,070 g CaO	
10,0 g NH_4Cl	0,098 g CaO	0,010 g MgO
20,0 g NH_4Cl	0,098 g CaO	0,014 g MgO
25,0 g NH_4Cl	0,110 g CaO	
40,0 g NH_4Cl	0,126 g CaO	

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, nimmt mit erhöhtem Salzgehalt auch das ausgetauschte Calcium zu, jedoch letzteres nur minimal gegenüber der angewandten Salzmenge, nämlich um kaum mehr als das Doppelte bei Verwendung des 100fachen Betrages Ammoniumchlorid.

Anschließend wurde der Einfluß des Verdünnungsgrades mit Wasser ermittelt, indem anstatt 500 cm^3 Wasser jetzt 1000 cm^3 verwandt wurden. (100 Kohle, 10 NH_4Cl , 1000 H_2O , 24 h.)

Es wurden ausgetauscht: 0,098 g CaO ; 0,018 g MgO ; die Verdünnung spielt hierbei also keine wesentliche Rolle, es wurde lediglich etwas mehr Magnesium abgegeben.

Tabelle 4.

	Bismarck	Serb. Kohle	Mansfeld	Braunkohle	Schiefer
Aschengehalt	11,5 %	18,15 %	4,90 %	9,10 %	49,30 %
Die Asche enthält:					
SiO_2	48,32 %	43,60 %	31,44 %	3,22 %	26,43 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	45,18 %	36,00 %	49,24 %	13,56 %	31,31 %
CaO	1,10 %	15,36 %	7,22 %	42,12 %	30,61 %
MgO	0,10 %	1,10 %	1,65 %	6,25 %	4,25 %
Von 100 g Kohle lösten sich in 25 cm^3 konz. HCl in 24 h:					
SiO_2	0,014 g	0,018 g	0,012 g	0,010 g	0,142 g
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,954 g	0,914 g	0,280 g	0,734 g	1,628 g
CaO	0,090 g	2,760 g	0,350 g	3,744 g	14,212 g
MgO	0,011 g	0,091 g	0,080 g	0,560 g	2,050 g
In Wasser lösten sich ohne weiteres in 24 h: (pro 100 g Kohle)					
CaO	0,014 g	0,216 g	0,040 g	0,206 g	0,176 g
MgO	0,010 g	0,012 g	0,009 g	0,011 g	0,161 g
Mit 25 g NH_4Cl wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0170 g	0,6200 g	0,1740 g	1,4000 g	0,1740 g
MgO	0,0003 g	0,0380 g	0,0029 g	0,3900 g	0,0029 g
Mit der äquivalenten Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + aqu. wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0450 g	1,1950 g	0,2500 g	1,1900 g	0,5000 g
MgO	0,0054 g	0,0090 g	0,0036 g	0,0488 g	1,3198 g
Fe_2O_3		Spur		Spur	Spur
Angewandtes NH_4Cl	5,13 g	113,19 g	16,0 g	156,0 g	614,0 g
Mit der Menge NH_4Cl entsprechend dem CaO -Gehalt der Kohle von Westerholt, Dmr. 1–2 mm (0,614 CaO = 25 g NH_4Cl) wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0200 g	1,6440 g	0,1340 g	2,1940 g	1,9500 g
MgO	0,0003 g	0,0325 g	0,0188 g	0,5482 g	0,0315 g
SiO_2				Spur	Spur
Mit Ammonsulfat (der 25 g NH_4Cl äquivalenten Menge) wurden ausgetauscht:					
CaO			0,2260 g	0,9080 g	
MgO			0,0057 g	0,3900 g	
ebenso Ammonnitrat:					
CaO			0,1540 g	1,3920 g	
MgO			0,0043 g	0,3900 g	

^{a)} Journ. americ. Soc. Agronomy 22, 977–985, Dez. 1930, Univ. of California.

Auch hier wurde zum Vergleich Ammoniumnitrat und außerdem Ammoniumsulfat herangezogen; die 25 g Ammoniumchlorid äquivalenten Mengen

Ammoniumnitrat tauschten aus	0,0920 g CaO
	0,0137 g CaO
Ammoniumsulfat tauschten aus	0,1780 g CaO
	0,0137 g CaO

bei Anwendung derselben Gewichtsmenge

also 25 g Ammoniumsulfat	0,1760 g CaO
	0,0137 g MgO

Wie schon vorher, wurde auch hier bestätigt, daß Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat fast gleich große Mengen Calcium austauschen; Ammoniumsulfat jedoch bringt fast doppelt soviel Calcium in Lösung. In allen Fällen wird gleich viel Magnesium abgegeben.

Zur weiteren Orientierung gelangten Kohlen der Zechen „Graf Bismarck“ und „Mansfeld“, eine serbische Kohle, eine Braunkohle sowie ein bituminöser Schiefer, beide von einem Versuchsstollen von Homberg in Oberhessen, zur Untersuchung. (Tabelle 4.)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Austausch von Ca und Mg vergleichend mit der Aschenanalyse nicht auf eine einheitliche Formel zu bringen, es hängt vielmehr die Abgabe von Ca und Mg von den in der Asche vorhandenen chemischen Bindungen ab. So tauscht z. B. die Braunkohle mit NH_4Cl mehr Ca und Mg aus als der Schiefer, obwohl dieser mehr Calcium und Magnesium enthält und außerdem die vierfache Menge Ammoniumchlorid angewandt wurde, denn es wurde schon vorher bewiesen, daß mit erhöhtem Salzgehalt auch das Austauschprodukt zunimmt. Nun wurde festgestellt, daß das Calcium des Schiefers zum größten Teil als CaCO_3 vorliegt, so daß hiermit die geringe Abgabe von Calcium erklärt ist, da, wie eingangs erwähnt, die austauschbaren Verbindungen Ca-Mg-Tonerdesilicate sind. Nach Kelley⁷⁾ läßt sich durch röntgenographische Untersuchungen beweisen, daß die Basenaustauschsubstanzen von Böden zur Klasse der Tonmineralien gehören und nicht zu den Zeolithen zu rechnen sind. Auch von Rinne⁸⁾ wurde durch Röntgenuntersuchung die Existenz von Bodenzeolithen widerlegt.

Mit der äquivalenten Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde im allgemeinen mehr Calcium und Magnesium ausgetauscht als mit Ammoniumchlorid. Auch hier ist ersichtlich, daß der Ölschiefer weniger Calcium abgibt infolge seines größeren Gehaltes an Calciumcarbonat.

In Salzsäure löst sich das Calcium und Magnesium der Kohle zum größten Teil, in einzelnen Proben fast 100%ig. Auch der wasserlösliche Anteil ist sehr erheblich.

Bei Verwendung der dem Calciumgehalt der Kohlen entsprechenden Menge Ammoniumchlorid, ausgehend von dem Calciumgehalt der Kohle von der Schachanlage Westerholt (Körnung 1—2 mm, bei 0,614 g CaO 25 g Ammoniumchlorid), läßt sich vergleichend feststellen, welche Kohle den größten Anteil austauschbarer Verbindungen besitzt. Wiederum ist hier ersichtlich, daß der bituminöse Schiefer bei einem Calciumoxydgehalt von 15% (auf den Brennstoff bezogen) weniger Ca-Mg-Tonerdesilicate besitzt als die Braunkohle mit nur 3,8% CaO. (Calciumcarbonatgehalt des Schiefers!)

Bei Verwendung der äquivalenten Menge Ammoniumnitrat wurde abermals festgestellt, daß dieses fast

ebensoviel Calcium austauscht wie das Chlorid; abweichend verhält sich wiederum das Ammoniumsulfat, welches in einem Falle bedeutend mehr, im anderen erheblich weniger Calcium in Lösung bringt.

Seither wurde die Düngewirkung der Kohlenaschen dem Phosphor- und Kaliumgehalt derselben zugeschrieben, obwohl man wußte, daß deren Gehalt sehr gering ist; auch der physikalische Einfluß (Bodenauflockerung) wurde erwähnt. Der Phosphorsäuregehalt (P_2O_5) der westfälischen Kohlenaschen liegt meist unter 1%, der Kalidgehalt (K_2O) unter 0,5%; nur da, wo Phosphorit im Flöz auftritt, kann der Phosphorgehalt erheblich größer sein. Auf Grund vorstehender Untersuchungen kann als erwiesen gelten, daß außer diesen vorgenannten Wirkungsgraden die sekundäre Düngewirkung der basenaustauschenden Verbindungen eine maßgebliche Rolle spielt. L. Smolik⁹⁾ erwähnt, daß der Basenaustausch in Böden durch organische Stoffe sehr begünstigt wird; dies dürfte auch auf die Kohlen Anwendung finden, besonders dann, wenn sie jüngeren Ursprungs sind.

Von diesen Austauschvorgängen wird auch das in der Kohlenasche enthaltene, an Tonerdesilicate gebundene Kalium und Natrium erfaßt und genau wie Calcium und Magnesium durch andere Basen ersetzt. Der Gehalt an Alkalien ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) beträgt in Steinkohlenaschen bis 6%, in westfälischen Aschen durchschnittlich 3%.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, besitzt nicht jede Kohle größere Mengen an austauschbaren Verbindungen, so daß also die düngende Eigenschaft derselben verschieden groß sein muß.

Eine gewisse Abhängigkeit des Austausches von der Höhe des Calciumgehaltes der Asche läßt sich ohne weiteres erkennen, da ja, wie schon erwähnt und aus den Versuchen ersichtlich, hauptsächlich Calcium abgegeben wird, jedoch geht man fehl, wenn man von dem in der Asche bestimmten oder durch Salzsäure herausgelösten Calcium ohne weiteres auf den austauschfähigen Anteil schließen wollte.

Tabelle 1 besagt, daß sich die austauschbaren Tonerdesilicate besonders mit den feinsten Kohleteilchen ansammeln, da sie am aschenreichsten sind. In der Praxis fällt ein derartiges Produkt in großen Mengen bei der Kohlenwäsche als Kohlenschlamm (Korngröße meist unter 0,2 mm) an, der oft mehr mineralische als brennbare Substanz enthält, also völlig wertlos ist. Durch geeignete Aufbereitung kann ein solches Abfallprodukt zur Verbesserung mancher Ackerböden Verwendung finden. Ähnliche Düngewirkung erzielt man schon längere Zeit mit Flugaschen industrieller Anlagen, deren Gehalt an Kali unter Umständen sehr hoch ist. Handelswert besitzen diese Abfälle zwar nicht, doch dürfte gerade bei der heutigen schlechten Lage der Landwirtschaft einem derartigen bodenverbessernden Mittel, das so gut wie nichts kostet, Beachtung geschenkt werden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die in der Kohle enthaltenen, austauschbaren, mineralischen Bestandteile den im Ackerboden enthaltenen Tonerdesilicaten identisch sind und gegebenenfalls für die künstliche Düngung von Vorteil sein können. Die Austauschvorgänge gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, es handelt sich also bei diesen Erscheinungen nicht um Absorptionsvorgänge, sondern um chemische Gleichgewichtszustände.

[A. 78.]

⁷⁾ Journ. Amer. Soc. Agronomy 22, 977—985, Dez. 1930, Univ. of California.

⁸⁾ Ztschr. f. Krist. 60, 65 [1924].

⁹⁾ Věstník Československé Akad. Zemědělské 6, 912 bis 915 [1930].