

# Zeitschrift für angewandte Chemie

39. Jahrgang S. 1365—1392

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 11.

11. November 1926, Nr. 45

## Erforschung des Erdinnern.

Von Bergwerksdirektor FR. W. LANDGRAEBER,  
Aubing-München.  
(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Mit Hilfe indirekter Methoden gelang es dem Physiker Jolly das mittlere spezifische Gewicht der Erde zu 5,5 zu bestimmen. Nun besitzen bekanntlich die Gesteine der äußerer Erdhülle nur ein spezifisches Gewicht von 2,7—3. Hieraus wurde gefolgert, daß der Erdkern im wesentlichen aus schweren Metallen, wie Uran, das auf der ganzen Erde auf 60 Billiarden Tonnen geschätzt wird, oder Thorium, mit insgesamt 180 Billiarden Tonnen, besteht. Goldschmidt schloß aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Erdbebenstößen, daß über dem aus Schwermetallen bestehenden Erdkern vom spezifischen Gewicht 8—9 eine Schicht vorhanden ist, die aus Verbindungen von Metallen mit Schwefel und Sauerstoff vom spezifischen Gewicht 5—6 gebildet wird. Die Grenze des Erdkerns befindet sich bei etwa 2900 km, und die der darüber lagernden Massen bei rund 1200 km. Die äußere Erdhülle besteht aus Verbindungen leichter Metalle mit Kieselsäure, den Silicaten. Bedingt durch das Gesetz der Schwere bei der Krustenbildung der Erde im Verlauf der Jahrtausende unterscheiden wir nach dem Gesetz der „chemischen Gleichgewichtslehre“ von Tammann, die auf der Goldschmidtschen Theorie aufgebaut ist, in dem heutigen Erdzustand zu unterst feurigflüssige Massen von 2000—3000°. Um diese herum liegt mit durchschnittlich 1500° die sogenannte Sulfidschicht und außen die sogenannte Gesteinshülle. Diese Sonderung in das Dreischichten-system entspricht vollkommen den Erfahrungen der metallurgischen Schmelzvorgänge. Seit Beginn der Krustenbildung sind nach Lord Kelvin einige hundert Millionen Jahre vergangen. Nach neueren Ansichten, die sich aus dem Zerfall von Uran- oder Thoriummineralien aufbauen, schließt man auf 1500—3000 Millionen Jahre seit Bildung der festen Erdkruste, während das gesamte Alter der Erde, das heißt seit der Loslösung von der Sonne auf 3 Milliarden Jahre geschätzt wird.

Im wesentlichen denkt man sich den gesamten Erdkörper zusammengesetzt aus rund 40 % Eisen, 27 % Sauerstoff, 14 % Silicium, 9 % Magnesium, 3 % Nickel, 2 % Calcium, 1,8 % Aluminium, ferner aus Natrium, Schwefel, Kobalt, Phosphor, Mangan, Kohle (0,04 %), Titanium und anderen Stoffen, deren Menge zwischen 0,4 und 0,02 % schwanken. Die erstgenannten sieben Elemente umfassen 98 % des Erdkörpers. Metalle, wie Platin, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Zink, machen im Erdkörper nicht mehr als 0,02 % aus.

Von allen Schichten interessiert uns am meisten die Silicathülle der Erde. Trotz der hervorragenden Leistungen moderner Technik sind wir mittels Bohrungen noch nicht tiefer als bis zu 2200 m vorgedrungen. Bohrungen sind jedoch nur als Nadelstiche zu betrachten, die über die Zusammensetzung des Erdinnern nur bedingten Aufschluß geben können. In der Praxis sowie für unsere Volkswirtschaft ist es ein Hauptfordernis, zu wissen, wie sich der tiefere Untergrund zusammensetzt, und wo sich nutzbare Minerallagerstätten oder brennbare Rohstoffe befinden. Ferner müssen wir wissen, in welchem Umfange diese anstehen. Außer dem Bergbau haben Landwirtschaft, Tief-, Wasser- und Eisenbahnbau ein erheb-

liches Interesse an der Erforschung des Erdinnern, sei es zur Erkundung des Bodens nach mergel-, tonhaltigen oder wassertragenden Schichten, zur Untersuchung von Baugründen, zur Trassierung von Tunnels oder Kanälen sowie zur Anlage von Stauwerken. Wasserarme Landstriche und Wüstengebiete bedürfen der Aufsuchung etwa vorhandener Wasserströme und ihrer Verteilung.

Das älteste Instrument zur Erforschung ist die Wünschelrute, die bei allen Völkern seit der Antike als Erzspürerin und Quellenfinderin eine hervorragende Rolle spielt. Aufzeichnungen in der Bibliothek zu Ninive künden von einer Göttin als „Herrin des magischen Stabes“. Der wasserschaffende Stab des Moses diente zum Herzaubern von Quellen. Im Alten Testament klagt Hosea Kap. 4, 12: „Mein Volk fragt sein Holz, und sein Stab soll ihm predigen.“ Wir finden ferner im Altertum dieses wunderbare Instrument, das ungehobene Reichtümer im Schoße der Erde aufzuspüren vermag, sowohl bei den Friesen, den Russen, den Feuerländern als auch bei den Germanen. Im Nibelungenlied wird ein „Rütelein aus Gold“ erwähnt. Außer Hasel-, Weiden-, Eschen- und Kreuzdornzweigen werden Ruten aus Metalldraht benutzt. Letztere bezeichnete man mit dem Namen Schlagrute, Springrute und Feuerrute. Im Laufe der Jahrhunderte sind eine große Anzahl von Theorien über die Ursache des Ausschlags von Rhabdoszweigen (Rhabdomant = Rutengänger, Rhabdomantie = Wahrsagung der Wünschelrute) aufgestellt worden. Die Wünschelrute hat zwar eine viertausendjährige Geschichte, aber keine Entwicklung. Die Fähigkeit des Menschen als Rutengänger ist ständig im Abnehmen begriffen. Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten stammen aus dem 15. Jahrhundert. Im Jahre 1420 wurde erstmalig ein Bild in einer österreichischen Zeitschrift gebracht. 1430 erwähnte sie der Bergmeister A. de Solea zu Goslar am Harz. Th. Paracelsus (1493—1541) erwähnte ihren Gebrauch bei Bergleuten, spricht ihr aber gleichzeitig die Berechtigung ab, als Hilfsmittel zum Aufsuchen von Lagerstätten zu gelten. Schon frühzeitig entspann sich eine große Gegnerschaft zwischen Geologen und Rhabdomanten. Der Mineraloge und Altmeister des Bergwesens Agricola (1490—1555) lehnt sie ebenfalls ab. Im Gegensatz zu Agricola war der Dichter und Bergrat Goethe ein begeisterter Anhänger des „magischen Reis“, wie er sie selbst nannte. Eine abfällige Kritik übte der Bergbaumeister Löhneys im Jahre 1617. Weitere zurückweisende Urteile liegen vor von Rößler um 1700 und von Delius aus dem Jahre 1773. Letzterer schrieb: „Dass ein vernünftiger Mann, der die Natur kennt, von dergleichen betrügerischen Fabelposse unmöglich etwas halten kann.“ Hingegen war der bekannte Naturforscher K. v. Reichenbach (1788 bis 1869) ein eifriger Verfechter der damals abgewiesenen Wünschelrute. Gegen die Wünschelrute sprach sich im Jahre 1875 Fr. Marx aus. Allgemein lässt sich beobachten, wie von den erscheinenden Schriften über die Wünschelrute eine für und drei gegen sie waren. Im 19. Jahrhundert galt die Rutengängerei fast allgemein als überwunden. Wer sich um die Jahrhundertwende mit diesem Problem befaßte, tat es meist im stillen, um sich nicht lächerlich zu machen.

Es muß leider zugegeben werden, daß viel Schwindel mit der Wünschelrute getrieben worden ist. Die er-

zielen Erfolge waren in vielen Fällen häufig reiner Zufall.

In der Jetzzeit ist es anders geworden. Das Rätsel dieses Instrumentes des „modernen Schatzgräbers“ beschäftigt die Gelehrten mehr und mehr. Es sind auch bereits eine ganze Anzahl Theorien aufgestellt, die der Lösung des Problems immer näherkommen. Es bricht sich allenthalben die Auffassung Bahn, daß ein guter Wünschelrutengänger in gemeinsamer Arbeit mit Geologen und Bergleuten Erspräßliches leisten kann.

Bislang erforderte die Erforschung des Erdinnern umfangreiche Voruntersuchungen durch langwierige Begehungen der zu erforschenden Gebiete durch Geologen. Bestimmte Anzeichen an der Erdoberfläche gaben wertvolle Fingerzeige für die Schürftätigkeit. Bei Eisenerzlagerstätten deutete der sogenannte „Eiserne Hut“, bei Zinklagerstätten das Galmeiveilchen, bei Salzlagern die Solequellen, und bei Gold das im Flußlauf angeschwemmte Gold auf das Vorhandensein der betreffenden Naturschätze. Verborgene Erzgänge werden der Fachkunst durch sorgfältige Beobachtungen von Naturerscheinungen an Bäumen mit blauen und bleifarbenen Blättern im Frühjahr sowie durch unnatürlich gefärbte obere Äste und gegabeltem Stammholz und letztlich durch Verdarren und Entwurzeln von Bäumen verraten. Neuzeitlich ist es gelungen, durch intensive Versuche und Prüfungen auf verschiedenem Gelände und in Bergwerken Instrumente und Methoden zu schaffen, mit denen die zeitraubenden Begehungen der Geologen hintangehalten und die gewünschten Aufnahmen rasch, sicher und billig durchgeführt werden können.

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts hat man versucht, physikalische Instrumente und Apparate in den Dienst der technischen Geologie zu stellen<sup>1)</sup>. Sie ließen sich aber nur für ganz bestimmte engumschriebene Verhältnisse zweckdienlich verwenden. Mittels Kompaß und Magnetometer sind zum Beispiel bei magnetischen Erdmessungen bereits umfangreiche Magneteisenlager erschürft worden. Die Ursache ist darin zu suchen, daß der Erdmagnetismus bei ungleicher Zusammensetzung der Erdschichten überall verschieden wirkt. Er wird einmal beeinflußt durch das Vorhandensein größerer magnetischer Einflüsse und zum anderen durch solche Substanzen, die im Verhältnis zu ihrer Umgebung bedeutend schwächer magnetisch sind. Die Untersuchung geschieht dadurch, daß die Abweichung der Magnetnadel nach Stärke und Richtung an einer großen Anzahl verschiedener Stellen eines Gebietes aufgezeichnet wird. Die Aufzeichnungen lassen dementsprechende Schlussfolgerungen zu. Schwächer magnetisierbare Substanzen kennzeichnen sich durch ihr magnetisch negatives Verhalten in Beziehung zum einschließenden Gestein. Hierher gehören Haloidsalze sowie Eisenhydroxyde und ihre Abarten.

Seit Beendigung des Krieges hat die technische Geologie ein ganz neuartiges Hilfsmittel, die elastischen Wellen<sup>2)</sup> zur Verfügung gestellt bekommen. (Mintrop, Anzenheister, Gutenberg, Wichert und andere mehr.) Ausgehend von den Erfahrungen der Erdbebenforschung werden Bodenschallwellen mittels künstlicher Erderschütterungen durch Explosion von Sprengstoffen an der Oberfläche in bestimmter Entfernung erzeugt. Die ersten Erfolge mit Erdbebenwellen sind bei

<sup>1)</sup> Magnetische Messungen in Oberschlesien. Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesamt f. 1923, S. 319—342. Berlin 1924.

<sup>2)</sup> H. Reich, Elastische Bodenwellen als Hilfsmittel zur Aufsuchung von Lagerstätten. Stahl und Eisen 1921, S. 547 bis 548.

Sprengungen in Steinbrüchen in 16 km Entfernung von Seismographen unter Benutzung von 30—50 kg Sprengstoffen erzielt worden, wobei eine Laufgeschwindigkeit von 4,8 km/sec festgestellt wurde. Bekanntlich hat jedes Beben zwei verschiedenartige Erschütterungswellen im Gefolge, die longitudinalen, die die schnelleren sind, und die transversalen. Beide treffen nach verschiedenen Zeiten den registrierenden Seismographen. Aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser sowie aus dem Vergleich der so erhaltenen seismographischen Kurven lassen sich nach den Lehren der Erdbebenforschung Schlüsse ziehen auf die Elastizität und das spezifische Gewicht der durchstrahlten Gesteine, und damit zugleich auf die Lagenanordnung des tieferen Untergrundes sowie auf das Vorhandensein, Art und Mächtigkeit von Lagerstätten. Besonders zur Klärung von geologisch jungfräulichen Gebieten stellt dieses seismische Verfahren ein Hilfsmittel der technischen Geologie dar. Andere Anwendungsgebiete sind die Aufsuchung von Lagerstätten, von Erdöl, Salzhorsten, Eisenerzen, zur Feststellung von Störungen aller Art, und vor allem von Braunkohlen. Die bisherigen Arbeiten haben ferner erwiesen, daß das Verfahren imstande ist, geologische Projektionen wirksam, schnell und ohne große Kosten zu unterstützen.

Neben den Seismographen zur Erkundung der äußeren Erdhaut sind während des Krieges verschiedene systematisch - wissenschaftliche Untersuchungsmethoden ausgebildet und mit Erfolg nutzbar gemacht worden. Alle basieren auf dem gemeinsamen Gedanken, die geoelektrischen Fernwirkungen der betreffenden Schichten, Gesteine und ihrer Begleiter auszunützen. Die Verfahren beruhen darauf, die Ausbreitung elektrischer Ströme zu bestimmen. Die verschiedenen Gebiete und Mineralien, die die Erdkruste zusammensetzen, weisen ebenso wie bei den elastischen Wellen verschiedene elektrische Leitfähigkeit auf. Mittels des elektrischen Verfahrens werden zwei Gruppen voneinander unterschieden. Je nachdem es sich um die Erforschung leitender Schichten handelt, die mittels elektrischer Ströme durchforscht werden, oder um nichtleitende Gesteine, bei denen man elektrische Wellen anwendet. In einem Gebiete mit sonst schlecht leitendem Gebirge, das gut leitende Erzgänge (Blei, Zink, Kupferkies, Schwefelkies u. dgl.) enthält, leitet man zur Ermittlung der Lage, Begrenzung, Mächtigkeit und Tiefe von zwei voneinander liegenden Polen (Sonden) künstlich erzeugte Wechselströme in die Erde. Es entstehen dadurch sogenannte Stromlinienfelder zwischen den beiden Zuleitungspunkten. Mittels geeigneter Empfangsapparate werden Stromlinien gleichen Potentials aufgesucht und kartiert. In völlig homogenem und gleichartigem Boden erfahren diese keinerlei Abweichungen aus dem normalen Verlauf. Anderseits werden schlecht leitende Schichten von den elektrischen Strömen gemieden. Das betreffende Stromlinienfeld erscheint weniger dicht. An denjenigen Stellen jedoch, wo ein Leiter vorhanden ist, werden sie stark beeinflußt, abgelenkt und zusammengedrängt. Je größer die Unterschiede in den Leitfähigkeiten der betreffenden Gebirgschichten sind, um so günstiger gestalten sich die Ergebnisse. Dem Fachmann bieten derartige Unregelmäßigkeiten und Verzerrungen der Stromlinienfelder die Möglichkeit, Lage, Mächtigkeit, Ausdehnung, Einfallen, Streichen sowie Störungen der vermuteten Lagerstätten festzulegen.

Der unermüdlichen Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik ist es gelungen, insonderheit durch

die Erda A.-G., Göttingen<sup>3)</sup>), Radiomethoden zu schaffen, mit denen rasch und sicher ein Blick in den Bau des tiefen Untergrundes, sei es zu wissenschaftlichen oder zu praktisch-wirtschaftlichen Zwecken, getan werden kann. Schon bald nach Entdeckung der Hertz'schen Wellen, die bekanntlich die Grundlagen der Rundfunktechnik bilden, hat man versucht, diese durch geeignete Apparate in den Dienst der technischen Geologie zu stellen. Die Verwendungsmöglichkeit elektrischer Wellen und Schwingungen beruht auf der physikalischen Verschiedenheit der die äußere Erdkruste bis in große Tiefen und in großer Mannigfaltigkeit aufbauenden Gesteinschichten sowie in dem Verhalten dieser Wellen Leitern und Nichtleitern gegenüber. Bekanntlich breiten sie sich in alle nichtleitenden Räume durch Mauern und Türen aus. Nur das Innere eines mit Metall gepanzerten Raumes ist vor ihnen sicher, da sie von Metallen (Leitern) zurückgeworfen werden. Nun finden sich in der Erdkruste Leiter und Nichtleiter in unter Reihenfolge nebeneinander. Wasser, wassererfüllte Klüfte, Metall- und Erzadern sowie Kohlenflöze gehören zu den Leitern. Sie sind für die Wellen hemmend und lassen sie nicht durch, sondern reflektieren sie. Alle übrigen Gesteinschichten sind Nichtleiter und mithin wellendurchsichtig. Da nun für die drahtlos telegraphierten Wellen im wesentlichen die gleichen Gesetze wie bei Lichtwellen in bezug auf Reflexion, Brechung und Interferenz gelten, lassen sich durch hierfür besonders konstruierte Instrumente (Sender und Empfänger) leitende Schichten in wellendurchlässigen Gesteinen ausfindig machen. Jene Eigenschaften der elektrischen Wellen werden auf verschiedene Weise verwertet, und zwar in den folgenden vier Ausführungsarten: der Reflexionsmethode, der Absorptionsmethode, dem Interferenzverfahren und dem Viertellängenverfahren. Alle Methoden bedürfen Sender und Empfangseinrichtungen, genau wie beim Rundfunk. Vorhandensein, Form und Tiefenlage der gesuchten Objekte werden durch ein Maximum oder ein Minimum der Empfangsstärke sowie aus den Neigungswinkeln der Sende- oder Empfangsdrähte bestimmt. Beim Reflexionsverfahren wird aus den Neigungswinkeln, welche Sende- und Empfangsantenne bei maximaler Empfangswirkung mit der Oberfläche bilden, die Tiefe des reflektierenden Mediums errechnet. Die ausgestoßenen Wellen breiten sich zunächst ungestört im leitenden Gestein aus. An den Grenzschichten zwischen Leitern und Nichtleitern werden sie reflektiert, worauf Richtung und Phase der reflektierten mit ungestörten Wellen verglichen werden. Es wird hierbei folgendermaßen verfahren. Zunächst stellt man Sender und Empfänger so auf, daß sie unmittelbar aufeinander einwirken. Dann ändert man beide so lange in ihrer Richtung, bis man ein Maximum oder Minimum des Empfangs erhält, die dann Schlußfolgerungen bezüglich der Lage der reflektierenden Fläche zulassen. Ein Empfang ist nur dann möglich, wenn eine leitende Fläche Wellen reflektiert. Die Reflexionsmethode dient vornehmlich zur Aufsuchung der räumlichen Lage von Wasser und Erz von der Oberfläche aus.

Das Absorptionsverfahren bezweckt die Prüfung der zwischen Sender und Empfänger befindlichen Gesteinskörper in Gruben auf Durchlässigkeit für elektrische Wellen. Wird zum Beispiel in einem Salzbergwerk ein Sender und in einem benachbarten ein Empfänger mit Rahmenantenne aufgestellt, und werden die Wellen von den dazwischenliegenden Schichten verschluckt, so darf angenommen werden, daß ein wasserdurchtränkter Ge-

<sup>3)</sup> Siehe hierzu Ambrogn, Methoden der angewandten Geophysik, Verlag Th. Steinkopff, 1926.

steinskomplex vorliegt. Ist eine gute Verständigung möglich, so befindet sich trockenes Salz zwischen den beiden Meßpunkten, da das Salz ein guter Leiter für Wellen ist. Stellt sich jedoch heraus, daß die Wellen nicht in gerader Richtung vom Sender kommen, so zieht man Schlüsse auf das Vorhandensein irgendeines Mediums, das eine Beugung der Wellen verursacht. Die Beschaffenheit des geologischen Gerüstes läßt meist bald erkennen, welche Gesteinsart die Unregelmäßigkeit hervorruft.

Beschränkter in seiner Anwendung für den Bergbau, dafür aber weit genauer ist das Interferenzverfahren. Es baut sich auf der Tatsache auf, daß die ausgestoßenen Wellen beim Antreffen eines undurchlässigen Leiters zurückgeworfen werden, wodurch noch ein zweiter Wellenzug vom Sender über den sogenannten Reflektor zum Empfänger entsteht. Diese überlagernden Wellen bringen die direkten Wellen zur Interferenz, das heißt sie verursachen auf den Empfänger je nach der verwandten Wellenlänge eine Verstärkung oder Schwächung der unmittelbar zwischen Sender und Empfänger verkehrenden Wellen. Die Ursache dieser Erscheinung ist zum Beispiel ein Grundwasserspiegel, den man sonst nicht wahrnehmen würde. Die zu erzielende Genauigkeit in der Bestimmung der gesuchten Substanz ist sehr groß. Da die Interferenzmethode im Bergbau aus technischen Gründen nur selten Anwendung findet, benutzt man in vielen Fällen statt ihrer die Viertellängenmethode, da sie nur eine Station zum Senden elektrischer Wellen erfordert. Der Empfänger kommt hierbei in Wegfall, da die ausgestrahlten Wellen beim Anprall auf einen Leiter reflektiert und zum Teil auf den Sender zurückgeworfen werden. Hier verursachen sie, ihrem Schwingungssinne entsprechend, die gleichen Wirkungen wie bei der vorgenannten Methode. Dieses Verfahren ist das theoretisch einfachste und am meisten angewandte. Seinen Namen hat es daher, weil es dann die günstigsten Ergebnisse liefert, wenn die gesuchte Schicht gerade ein Viertel der Sendewellenlänge von dem Sender entfernt ist. Unter Berücksichtigung der betreffenden Wellenlänge und der Lage der auftretenden Maxima und Minima läßt sich die Entfernung des reflektierenden Mediums errechnen. Das Verfahren kommt zur Auffindung von Wasser, insonderheit aber auch zur Tiefenbestimmung leitender Schichten im Innern von Grubenbauen sowie zur Ergänzung von Schürfarbeiten in Anwendung.

Letztlich sei noch das System der Erforschung des Erdinnern mittels elektrischer Schwingungen erwähnt, das auf der Beeinflussung der Wellenlänge und Dämpfung einer schwingenden Antenne durch Stoffe verschiedener Dielektrizitätskonstante und verschiedener Leitfähigkeit in ganz bestimmter Weise beruht. Dieses sogenannte Kapazitäts- und Dämpfungsverfahren gibt Aufschluß über die Beschaffenheit durchbohrter Gebirgsschichten in bezug auf Mächtigkeit, Form und Bauwürdigkeit nutzbarer Erdschichten.

Schwerkraftmessungen werden bereits seit mehreren Jahren benutzt, um bergbaulich wertvolle Objekte zu untersuchen. Durch Pendelapparate und empfindliche Drehwagen<sup>4)</sup> wird die Veränderung der in selbst erheblichen Grenzen schwankenden Dichte der verschiedenen Mineralien, die das normale Schwerfeld beeinflussen, festgestellt. Die Messungen, die sehr zeitraubend sind, dienen vornehmlich zur Feststellung von Verwerfungen und Störungen in der Erdkruste im Bereich von Lagerstätten. Sie setzen eine vorherige genaue Er-

<sup>4)</sup> A. Birnbaum, Drehwagenmessungen im Salzbergbau über und unter Tage. Kali 1926, S. 144—148.

kundung des geologischen Aufbaues voraus. Es lassen sich aber ebensogut Komplexe mit leichten Salzen, wie Erze oder schwere Metalle ermitteln, die Störungen von Schwerkraftverteilung verursachen.

Auch die Radioaktivität der Stoffe<sup>5)</sup> wird seit einigen Jahren der technischen Geologie herangezogen. Die betreffenden Apparate zur Messung der radioaktiven Strahlungen zum Beispiel bei Gasausströmungen und Emanationen an der Erdoberfläche geben Aufschluß über den Zustand des Innern der Erde und den Aufbau der Gebirge, die sowohl zur Auffindung von Verwerfungen und Störungen wie vom Vorhandensein von Bodenschätzen führen. Insonderheit werden sie dort angewandt, wo der tiefere Untergrund unter Deckgebirgsschichten in großer Mächtigkeit dem Auge des Geologen verborgen sind.

Der ungeheure Vorteil dieser Untersuchungsmethoden liegt darin, daß man nicht mehr wie früher ins Un gewisse hinein kostspielige Bohrungen, Schächte, Stollen und dergleichen, zur Aufsuchung von Wasser, nutzbaren Lagerstätten und sonstigen Erdschichten ansetzt. Wenn heute irgendein Projekt im Berg-, Tief- und Wasserbau oder sonstwo in Angriff genommen werden soll, bei dem die Bodenbeschaffenheit des dem menschlichen Auge verborgenen tieferen Untergrund eine Rolle spielt, so greift man zuvor zu einem der vorbenannten „Schlüssel der Erde“. Hierbei wird nicht nur Zeit und Geld, sondern auch mancherlei Überraschung erspart werden können.

[A. 185.]

## Entwicklung und Bedeutung des $p_H$ -Begriffes.

Von FRIEDRICH MÜLLER.

Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Nicht alle Praktiker, welche genötigt sind, Messungen der Wasserstoffionenkonzentration bzw. des Wasserstoffexponenten auszuführen, sind über die Theorie dieser Messungen und ihre Bedeutung ganz im klaren. Dies ist zum Teil auf einen Mangel an kurzen allgemeinorientierenden Abhandlungen, welche nicht allzuviel als bekannt voraussetzen, zurückzuführen. Es gibt zwar eine Reihe ausgezeichneter Monographien über dieses Gebiet \*), doch sind die meisten von ihnen von bestimmten Gesichtspunkten aus für einen besonderen Zweck geschrieben, und für viele in der Praxis stehende Herren ist oft schon der Zeitmangel ein Hinderungsgrund, aus diesen Monographien einen richtigen Überblick über die Entwicklung dieses Gebiets zu gewinnen. Von diesem Standpunkt aus soll die vorliegende Abhandlung, die sich zudem auch besonders mit der viel zu wenig beachteten Bedeutung des Wasserstoffexponenten für die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrationen befaßt, betrachtet werden.

Die besondere Stellung, welche die  $H^-$ - und  $OH^-$ -Ionen des Wassers einnehmen, ist begründet einmal in ihrer großen Affinität zueinander, zum andern darin, daß sie die Ionen des häufigsten Lösungsmittels, des Wassers, selbst sind. Für letzteres gilt die bekannte Beziehung

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

([Konzentration] \*\*\*) immer in Mol pro Liter),  $K_w$ , das

\*) Vgl. P. L u d e w i g und H. W i t t e , Radioaktive Messungen im Quellgebiet von Brambach, Ztschr. f. Geophysik, 2. Jahrg., 1924, H. 2/3, S. 70—77.

\*\*) s. Literaturangabe am Schluß der Abhandlung.

\*\*\*) Über „Aktivität“ s. w. u., über die Hantzsche Auffassung des Wasserstoffsions s. z. B. Z. Elektroch. 29, 221 [1923].

Ionenprodukt (Ionisierungskonstante) des Wassers, beträgt bei  $22^\circ$  rund  $1 \times 10^{-14}$ , bei  $100^\circ$  den etwa 60 fachen Wert<sup>1)</sup>. Der außerordentlich klein erscheinende Zahlenwert von  $K_w$  ist übrigens sehr scharf definiert, wenn man bedenkt, daß in reinem Wasser immer noch  $6 \cdot 2 \times 10^{10} = 62$  Milliarden Wasserstoffionen enthalten sind.

In jeder wässerigen Lösung, gleichgültig ob reines Wasser, Salz, Base oder Säure, sind gleichzeitig  $H^-$ - und  $OH^-$ -Ionen vorhanden, eine stark saure Lösung enthält nur sehr wenig  $OH^-$ -Ionen, eine stark basische nur sehr wenig  $H^-$ -Ionen, immer aber gilt die obige Beziehung, daß das Produkt beider, eben  $K_w$ , eine Konstante ist. In reinem Wasser ist die Menge der  $H^-$ -Ionen gleich der der  $OH^-$ -Ionen, also nach obiger Gleichung gleich je  $10^{-7}$ , diesen Punkt bezeichnet man als den wahren Neutralpunkt. Um die Bezeichnung sauer und alkalisch einwandfrei zu definieren, kann man festsetzen, daß eine Lösung sauer ist, wenn  $[H^+]$  größer als  $[OH^-]$ , d. h. größer als  $10^{-7}$  ist; basisch, wenn das Umgedrehte der Fall ist, also  $[OH^-] > [H^+] > 10^{-7}$ . Nun hat schon 1904 Friedenthal<sup>2)</sup> den praktischen Vorschlag gemacht, die Reaktion einer wässerigen Lösung immer durch ihre  $[H^+]$  anzugeben, auch dann, wenn die Lösung alkalisch reagiert. Wenn man  $[H^+]$  kennt, kann man ja stets  $[OH^-]$  aus dem Ionenprodukt des  $H_2O$  berechnen. Eine weitere Vereinfachung führte Sörensen<sup>3)</sup> ein, welcher vorschlug, die Reaktion einer Lösung nicht durch die  $[H^+]$ , sondern durch den negativen dekadischen Logarithmus der  $[H^+]$  (negativ deshalb, um immer positive Werte zu erhalten) auszudrücken, und diese Größe den Wasserstoffexponenten  $p_H$  nannte. Es ist also:

$$p_H = -\log [H^+] \quad \left( = \log \frac{1}{[H^+]} \right) \quad [H^+] = 10^{-p_H}$$

Entsprechend würde sich übrigens ergeben:

$$p_{OH} = -\log [OH^-]; \quad p_{Kw} = -\log K_w$$

In dieser Bezeichnungsweise würde also die Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers lauten:

$$p_H + p_{OH} = p_{Kw} = 14$$

In reinem Wasser ist  $p_H = p_{OH} = 7$  Charakteristikum der neutralen Reaktion. Bei saurer Reaktion ist  $p_H < p_{OH} < 7$ , bei alkalischer Reaktion  $p_H > p_{OH} > 7$ . Je kleiner also der Wasserstoffexponent, um so saurer ist die Flüssigkeit. Wird der Wasserstoffexponent um 1 größer, so heißt das also, daß die Wasserstoffionenkonzentration um zehnmal kleiner wird. Die Einführung von  $p_H$  statt  $[H^+]$  ist besonders für graphische Darstellungen von Vorteil, ebenso, wie wir noch sehen werden, für die Berechnung potentiometrischer Messungen<sup>4)</sup>.

Die Wasserstoffionenkonzentration  $[H^+]$  oder der Wasserstoffexponent  $p_H$  in rein wässerigen Lösungen von schwachen oder mittelstarken Säuren HS oder Basen BOH lassen sich einfach berechnen. Bei einer Säure HS z. B. liefert unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in einer reinen Säurelösung  $[H^+] = [S^-]$ , die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes sofort die Beziehung:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HS} \cdot [HS]} \quad \text{oder} \quad p_H = \frac{1}{2} p_{HS} - \frac{1}{2} \log HS$$

wo  $K_{HS}$  die Dissoziationskonstante,  $p_{HS}$  deren negativen dekadischen Logarithmus bedeuten.  $[HS]$  ist die Konzentration der undissoziierten Säure.

Ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  bekannt, dann ist ja  $[HS] = c(1 - \alpha)$ , wo  $c$  die molekulare Gesamtkonzentration der Säure bedeutet. Dann wird also:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HS} \cdot c(1 - \alpha)}$$