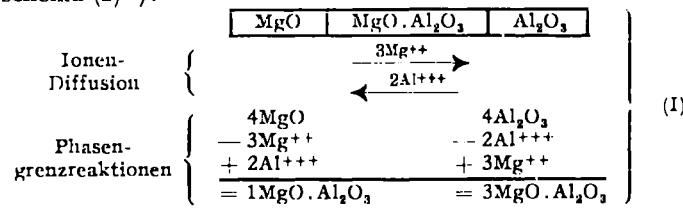


Gitter der Sauerstoffionen; Einbau von Kationen in teilweise regeloser Verteilung; Überschuß an Al_2O_3 möglich durch Ersatz von 3Mg^{++} durch $2\text{Al}^{+++} + 1$ Leerstelle des Kationenteilgitters⁵²⁾. Hieraus folgt das Reaktionsschema (I)⁵³⁾:



⁵²⁾ T. W. Barth u. E. Posnjak, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **82**, 325 [1932]; F. Machatschki, ebenda **82**, 348 [1932]; G. Hägg u. G. Söderholm, Z. physik. Chem. Abt. B, **29**, 88 [1935]; G. Hägg, ebenda, Abt. B, **29**, 95 [1935]; E. J. M. Verwey, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 65, 317 [1935]; J. chem. Physics **3**, 592 [1935]; E. Kordes, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 193 [1935].

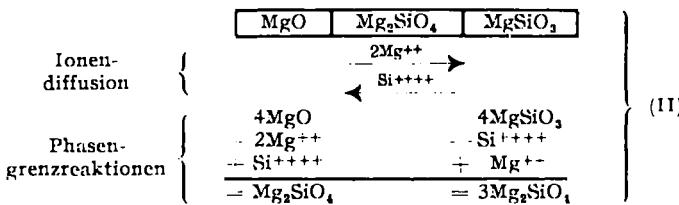
⁵³⁾ Über frühere Annahmen vgl. u. a. W. Jander u. W. Stamm, loc. cit.; K. Hild, Z. physik. Chem. Abt. A, **161**, 305 [1932].

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf Umsetzungen der Silicatchemie übertragen. Wie vorstehend ist anzunehmen, daß die Sauerstoffionen wegen ihrer Größe praktisch unbeweglich sind, während vierwertige Siliciumkationen sowie die sonstigen Kationen diffundieren⁵⁴⁾.

Für die Umsetzung⁵⁵⁾:



bilden wir daher das Schema (II):



Entsprechend sind andere Umsetzungen der Silicatchemie zu schreiben. [A. 97.]

⁵⁴⁾ Die Beweglichkeit des Silicium-Ions in der Phase Mg_2SiO_4 ist größerenordnungsmäßig aus Versuchen von W. Jander u. W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 289 [1932], zu entnehmen.

⁵⁵⁾ Vgl. W. Jander u. J. Wührer, ebenda **226**, 225 [1936].

Untersuchungen über Gasbildung und Gasführung der Steinkohlen des Ruhrbezirks und deren Abhängigkeit von Inkohlungsgrad, petrographischer Gefügezusammensetzung und der Einwirkung hoher Drucke. (Auszug.)*)

Von Dr.-Ing. E. HOFFMANN.
Westfälische Berggewerkschaftskasse, Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. D. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eingeg. 28. August 1936.)

Die bei der Bildung der Steinkohlenflöze ins Moor gelangenden Pflanzenbestandteile sind bei der biochemischen und geochemischen Inkohlung nicht gleichmäßig zersetzt worden. So waren die heute die Mattkohlen kennzeichnenden Bestandteile, nämlich Sporen, Pollen, Blattoberhäute, Harzkörper, Algen usw. unter den Bedingungen der Vertorfung besonders schwer zersetzbare. Ihre weitgehende Zersetzung bis zu einem Zustand, wie wir ihm z. B. in der unteren Fettkohle begegnen, ist erst durch die geochemische Inkohlung in der Hauptsache bewirkt worden. Ähnlich müssen wir auch von anderen Bestandteilen annehmen, daß, abgesehen von dem rein zeitlichen Verlauf, auch von der stofflichen Seite her die Entwicklung und Weiterbildung nicht gradlinig verlaufen ist, daß vielmehr in bestimmten Stadien besondere Anteile plötzlich sehr stark zersetzt bzw. inkohlt worden sind. Es ist hiernach verständlich, daß auch die Gasbildung bzw. Gasabgabe, die durch die Inkohlungsvorgänge bewirkt worden ist, nicht stetig war.

Wenn wir uns jedoch darüber klar werden wollen, wie die Gasabgabe überhaupt erfolgt ist und welche Mengen abgegeben worden sind, und zwar im Hinblick auf die heute unter Tage noch erfolgende Gasabgabe, „die Ausgasung“, so ist es zweckmäßig, zunächst den Verlauf der Inkohlung mehr oder weniger stetig anzunehmen. Es kann sich hierbei naturgemäß nicht um die Ermittlung genauer Zahlen, sondern nur um die Größenordnung handeln. Sehr schwer ist hierbei die Frage zu beantworten, wieweit bei den Umwandlungsvorgängen Wasser gebildet oder verbraucht worden

ist; die Ansichten hierüber sind geteilt. Dagegen gibt uns die Zusammensetzung der aus Mooren und Kohlenlagerstätten austretenden Gase recht wertvolle Auskünfte, die jedenfalls wichtiger sind als die bei dem direkten Vergleich der Elementaranalysen der einzelnen Inkohlungsprodukte erhaltenen. Diese führen nur dann zu brauchbaren Werten, wenn von einer merklich größeren Menge ausgegangen wird. Wird zur Errechnung der insgesamt gebildeten Gasmenge von der vierfachen Menge Trocken-torf mit 55% C, 39% O und 6% H ausgegangen — was mit geologischen Beobachtungen im Einklang steht — so läßt sich errechnen, daß bis zur Bildung von Anthrazit mit 96% C, 2% O und 2% H etwa $1200-1300 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ und $1000-1100 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$ je t Anthrazit abgegeben worden sind. Wird diese Annahme in eine kurvenmäßige Darstellung übernommen, für die weiterhin die Elementaranalysen der einzelnen Inkohlungsprodukte zugrunde gelegt werden, so zeigt sich in Übereinstimmung mit den in der Natur zu beobachtenden Vorgängen, daß beim Flammkohlenstadium die CO_2 -Bildung schon ziemlich beendet ist, während die CH_4 -Bildung auch bei den weiteren Inkohlungsstufen noch sehr rege anhält. Das gebildete Kohlendioxid ist bei den Steinkohlen praktisch völlig verschwunden, während die Steinkohlen des Ruhrbezirks, die hier ausschließlich zur Behandlung stehen, zum Teil noch sehr viel CH_4 führen. Weshalb diese heute noch Gas führen, weshalb die Ausgasung verschieden stark ist, soll Gegenstand der weiteren Betrachtungen sein, wobei vornehmlich zu prüfen ist, von welchen Faktoren diese abhängt, und ob sie durch geeignete Maßnahmen beeinflußt werden kann.

Hierbei sind folgende Tatsachen besonders bemerkenswert: es liegt eine klare Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad vor: die Flamm- und Gasflammkohlen geben unter Tage kaum Gas ab und enthalten auch bei der Zerkleinerung auf μ -Feinheit nach der Methode des Mülheimer

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 24“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. 3 Tabellen und 19 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 10. November 1936 Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

Forschungsinstituts wenig Gas. Beziiglich der Verhältnisse unter Tage gilt ähnliches auch von den Mager- und Anthrazitkohlen, die jedoch bei der μ -Zerkleinerung eine höhere Menge an eingeschlossenein Gas aufweisen. Die stratigraphisch zwischen diesen hochflüchtigen und mageren Kohlen liegenden Gas- und oberen Fettkohlen führen dagegen im Ruhrbezirk unter Tage fast immer sehr viel Gas, während sie bei der μ -Zerkleinerung weniger als die mageren Kohlen abgeben. Werden diese Verhältnisse kurvenmäßig aufgetragen und mit den während der Inkohlung überhaupt gebildeten Gasmengen verglichen, so zeigt sich, daß nur die Gas- und oberen Fettkohlen --- inkohlungsmaßig betrachtet --- merkliche Gasanteile zurückbehalten haben. Die weitere Betrachtung zeigt zweifelsfrei, daß für diese eigenartige Verteilung der Gasführung die verschiedene Dichte der Kohlen nicht verantwortlich sein kann, desgleichen läßt sich keine Beziehung zwischen Kohlenfestigkeit und Ausgasung feststellen. Schließlich ist nachzuweisen, daß im Ruhrgebiet verschiedene Ausbildung der Deckschichten oder unterschiedliche tektonische Beanspruchung, besonders durch jüngere Gebirgsbildung, die verschiedene Gasführung grundsätzlich nicht veranlaßt haben kann.

Zur Feststellung, ob eine Abhängigkeit der Ausgasung vom petrographischen Gefügeaufbau der Kohlen vorliegt, wurden umfangreiche Untersuchungen zunächst zusammen mit *Steinbrinck* und *Niederbäumer*, später mit *Schaberg* durchgeführt. Über die Ergebnisse ist schon anderwärts berichtet worden¹⁾. Es wurde hierbei festgestellt, daß eine klare Abhängigkeit von der Gefügezusammensetzung vorliegt. Während bei den Flamm- und Gaskohlen Glanz- und Mattkohlen kaum Gas abgeben, ändert sich das Bild bei den Gas- und oberen Fettkohlen sehr stark. Die Mattkohlen gasen in diesem Inkohlungsbereich sehr stark und wesentlich stärker als die Glanzkohlen aus. Bei den mageren Fettkohlen, also den Kohlen, bei denen die Gesamtgasung wieder geringer wird, ändert sich das Bild, und zwar geben hier die Glanzkohlen mehr Gas ab, während bei den Mager- und Anthrazitkohlen die Ausgasung beider Bestandteile wiederum kaum zu beobachten ist. Es ergeben sich hierbei interessante Beziehungen zu dem mikroskopischen und chemischen Verhalten der beiden Bestandteile, wonach feststehen dürfte, daß die Protobitumina der Mattkohlen im Bereich der Gas- und Fettkohlen besonders rasch inkohlen (Methangärung) und hierbei viel Gas bilden oder gebildet haben. Nach Überschreiten dieses Inkohlungsstadiums ist die Zersetzung der Humine der Glanzkohlen stärker, so daß diese mehr Gas abgeben können.

Da bei derartigen Versuchen zur Erfassung der Ausgasung nicht nur Gasmenge, sondern auch Gasdruck und Ausgasungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden müssen, wurden die Versuche z. T. über sehr lange Zeit ausgedehnt, wobei festgestellt wurde, daß in dem genannten Inkohlungsbereich die von der Mattkohle abgegebene Gasmenge ganz erheblich höher sein kann als die der Glanzkohle, wodurch also die Gasabgabe des gesamten Flözes merklich beeinflußt werden kann. Weiterhin wurde ermittelt, daß der Fusit, von dem man seiner Porigkeit wegen eine starke Gasführung erwarten könnte, tatsächlich wenig Gas abgibt. Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß ein sehr großer Teil des aus der Kohle austretenden Gases nicht frei in Poren, Hohlräumen u. dgl. enthalten ist.

Im Verfolg der Arbeiten von *Steinbrinck* und *Niederbäumer*, durch die nachgewiesen werden konnte, daß unter starkem Druck stehende Kohle mehr Gas abgibt, wurden zusammen mit *Schaberg* zur weiteren Prüfung dieser Frage umfangreiche Versuche unter Tage angestellt. Hierbei wurde die Ausgasung durch tiefe Bohrlöcher in Abhängig-

keit vom Abbaudruck untersucht; Gasmenge als auch Gasdruck wurden durch besondere Vorrichtungen ermittelt. Es ließ sich feststellen, daß die Kohle über ihre „normale“ Ausgasung hinaus Gas abgibt, wenn sie unter zusätzlichen Druck gerät. In diesem Zusammenhang wurde ermittelt, daß durch ein Bohrloch nur ein sehr kleiner Bereich beeinflußt wird. Hierfür spielt augenscheinlich der Gasdruck eine Rolle, wenn andererseits auch keineswegs eine unbedingte Abhängigkeit von Gasdruck und Gasmenge vorliegt.

Neben diesen Versuchen unter Tage wurden ausgedehnte Laboratoriumsversuche angestellt, und zwar wurden fein zerkleinerte und ausgegaste Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades sehr hohen Drucken bis 18000 kg/cm^2 ausgesetzt. Durch Verwiegen vor und nach dem Versuch wurde festgestellt, daß gewisse Kohlen hierbei Gewichtsverluste erleiden. Da sich ähnliche Verluste auch durch Bestimmung der flüchtigen Bestandteile ermitteln ließen, ist nur die Erklärung möglich, daß die Kohlen durch den hohen Druck veranlaßt Gase abgegeben haben. Daß gewisse Veränderungen in den Kohlen vor sich gegangen waren, zeigte auch das Aussehen der Kokskuchen. Im Höchstfall betrug der Gewichtsverlust 2,1%. Wird eine CH_4 -Abgabe angenommen, was versuchstechnisch nicht zu ermitteln war, so bedeutet dieser Verlust eine Gasabgabe von etwa $30 \text{ m}^3/\text{t}$. Dieser Betrag übersteigt den bei der Vakuumzerkleinerung auf μ -Feinheit von Kohlen ähnlichen Inkohlungsgrades erhaltenen um das Zehn- bis Zwanzigfache. Ähnliche Versuche sind auch von *Briggs* mitgeteilt worden. Nach diesen Angaben verloren Kohlen schon bei merklich niedrigeren Drucken bis reichlich 4% ihres Gewichtes. Es ist hiernach anzunehmen, daß gewisse Kohlen, durch hohen Druck veranlaßt, imstande sind, Gase neu zu bilden und abzugeben, und zwar augenscheinlich ohne Temperaturerhöhung. Die hierdurch gekennzeichnete Umwandlung der Kohlen ist offenbar bei dynamischen Drucken und der Möglichkeit des Auftretens von Scherkräften besonders groß.

Zu weiteren Versuchen wurde Kohle aus Knallstreifen herangezogen. Diese Knallstreifen wurden erstmalig in einem stark gebirgsschlaggefährdeten Flöz gefunden; sie verdanken ihre Bildung offenbar sehr starken zusätzlichen Drucken. Die sehr sorgfältig durchgeföhrte Untersuchung ergab, daß die Kohle der Knallstreifen in einem Fall 1,3% weniger flüchtige Bestandteile aufwies als die unveränderte Kohle; offenbar liegt hier eine Bestätigung der Laboratoriumsversuche vor. Unter dem Mikroskop erwies sich die Knallstreifenkohle als Mylonitkohle, sie unterscheidet sich weitgehend von normaler tektonisch gestörter Kohle. Das Mylonitgefüge ist nun nach *Bode* und *Höhne* für niederschlesische Ausbruchskohle kennzeichnend, und zwar wird diese Gefügeumwandlung durch den Austritt der Gase selbst bewirkt, der dann erfolgt, wenn die normale Ausgasung unterbunden gewesen ist. Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß die Gebirgsschläge auch in ähnlicher Weise zustande kommen. Die durch die besondere Ausbildung der Hangend- und Liegendschichten eines Flözes hervorgerufenen sehr hohen zusätzlichen Drucke bewirken — ob durch Neubildung oder nicht — eine starke Gasbildung. Da das Gas infolge Verklemmung der Kohle nicht austreten kann, wird der Gasdruck allmählich so hoch, daß bei Überschreitung der Festigkeitsgrenze die Kohle in Gestalt des Gebirgsschlags fein zerkleinert ausgeschleudert wird.

Werden die insgesamt angestellten Überlegungen und Untersuchungen zusammengefaßt, so läßt sich sagen: der größte Teil des durch die Inkohlung gebildeten Gases ist bei den Kohlen des Ruhrbezirkes entwichen. Einen besonders großen Rest haben die Gas- und Fettkohlen zurückbehalten, von dem jedoch der größte Teil verhältnis-

¹⁾ E. Hoffmann, Glückauf 71, 997 (1935).

mäßig leicht bei der Kohlengewinnung abgegeben wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die heute im Ruhrbezirk gebaute Kohle vor dem Abbau unter einem Auflagedruck von 100—250 kg/cm² steht. Neben der Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad läßt sich eine weitgehende Abhängigkeit der Ausgasung von dem petrographischen Gefügebau feststellen. Auch nach längerer Lagerung enthalten sämtliche Kohlen noch einen sehr geringen Teil des ursprünglichen Gases. Dies Gas wird verhältnismäßig schwer und nur bei sehr weitgehender Zerkleinerung abgegeben. Der Anteil ist bei den mageren Kohlen etwas höher und fester gebunden. Durch die Anwendung sehr hoher Drucke wird zusätzlich Gas gebildet.

Im Hinblick auf die Bindung eines großen Teiles des in der Kohle vorhandenen Gases und die Möglichkeit der Neubildung lassen sich folgende Ansichten vertreten: Jede der uns heute entgegentretenden Kohlen der Inkohlungsreihe, abgesehen vom Graphit, hat keinen Endzustand, sondern ein Zwischenstadium erreicht. Dieses erreichte Zwischenstadium hängt von der stattgehabten Höchsteinwirkung der Inkohlungsfaktoren, insonderheit des Druckes in Einzelfalle ab. Jede weitere und stärkere Einwirkung würde eine weitergehende Umbildung hervorgerufen haben und kann diese bei der Anwendung hervorrufen. Die uns jeweils entgegentretende Kohle stellt dannach keinen in sich völlig ausgeglichenen Stoff dar, sie ist, wie auch Winter sich ausgedrückt hat, ein metastabiles Gebilde, in dem instabile Teile vorliegen, die eben im Begriff waren, ihren festen Aggregatzustand aufzugeben. Man kann demzufolge annehmen, daß gewisse — ungesättigte — Verbindungen und Seitenketten der Kohlenwasserstoffe bei den unverritzen Kohlen der einzelnen Inkohlungsstufen locker und verschieden stark gebunden sind. Hierbei kann das Vorliegen von pseudochemisch gebundenem CH₄ (Peters) angenommen werden. Bei manchen Kohlen, so den Gas- und Fettkohlen, und besonders bei dem in diesen enthaltenen Protobitumen genügt wahr-

scheinlich schon die durch den Abbau erfolgende Druckentlastung, die in jedem Fall eine starke Gefügeauflockerung herbeiführt, um pseudochemisch gebundenes CH₄ oder andere Restglieder abzutrennen und in Gasform überzuführen. Bei den Gas- und Fettkohlen, wie aber auch bei anderen Inkohlungsstufen, können darüber hinaus gewisse Verbindungen so instabil sein oder bei Druckbeanspruchung so instabil werden, daß starke mechanische Drucke eine Neubildung von Gas, in der Hauptsache CH₄, herbeizuführen vermögen, das naturgemäß ebenfalls erst bei der nachfolgenden Druckentlastung frei werden kann. Hierbei soll dalingestellt bleiben, ob der Druck allein maßgebend ist oder ob dieser mehr die Rolle eines den Prozeß einleitenden Initialimpulses spielt, der dann durch gewisse örtlich entstehende höhere Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit zu Ende geführt wird.

Für den Bergbau haben die Untersuchungen vier wichtige Gesichtspunkte aufgezeigt:

1. Die Ausgasung benötigt Zeit. Zwar wird die abgegebene Gasmenge ohne zusätzliche Einwirkung nach und nach geringer, in den für den Abbau in Betracht kommenden Zeiträumen behält sie jedoch eine beachtliche Höhe.
2. Die austretende Gasmenge ist um so größer, je feiner die Kohle zerkleinert wird, d. h. je mehr Flächen zur Gasabgabe freiliegen und je kürzer die Austrittswege sind.
3. Bei zusätzlichem Druck wird die abgegebene Gasmenge größer, und zwar sicher dann, wenn durch diesen Druck eine stärkere Zermürbung und damit Zerkleinerung der Kohle eintritt. Bei ausreichend hohen Drucken besteht die Möglichkeit, daß zusätzliche Gasmengen neu gebildet werden.
4. Bei den Gas- und oberen Fettkohlen sind mattkohlenreiche Flöze i. allg. besonders stark gasführend, bei den mageren Kohlen führen die glanzkohlenreicheren mehr Gas.

[A. 72.]

Analytisch-technische Untersuchungen

pH-Bestimmung im Boden mit Hilfe einer Zentrifuge¹⁾.

Von Dr. WILHELM HEUKESHOVEN.

Aus dem Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin.

(Eingeg. 14. Juli 1936.)

Da die üblichen elektrometrischen Methoden zur Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration²⁾ für den vorliegenden Zweck meist zu kompliziert und auch für Massenuntersuchungen im Hinblick auf den Verbrauch von Reagenzien, z. B. Chinhydrin, zu teuer sind, kommt nur eine colorimetrische Methode in Frage.

Die gebräuchlichsten colorimetrischen Verfahren beruhen darauf, daß der mit einer bestimmten Menge Wasser oder Kaliumchloridlösung versetzte und ausgeschüttelte Boden filtriert und im Filtrat mit Hilfe eines Indicators der pH-Wert auf colorimetrischem Wege ermittelt wird. Bei der Methode Kühn-Jurany³⁾ wird durch Zusatz von Bariumsulfat eine Sedimentation des mit Flüssigkeit versetzten Bodens erreicht und die über dem Bodensatz befindliche Lösung direkt colorimetrisch gemessen. Die Filtration wird hierdurch umgangen. Das neue Verfahren der Firma Paul Funke u. Co. macht nun von der Tatsache

¹⁾ Die Zentrifugenanordnung wird von der Firma Paul Funke u. Co., Berlin N 65, hergestellt.

²⁾ I. M. Kolthoff: Die colorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung. Verlag Springer, Berlin 1932; Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Verlag Springer, Berlin.

³⁾ St. Kühn, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde A15, 13 [1929].

Gebrauch, daß man durch Zentrifugieren der Bodenaufschämmung auf rasche Weise einen für die colorimetrische Messung geeigneten, klaren Auszug des Bodens erhält. Die mit Indicator versetzte Bodenaufschämmung kann sofort nach dem Zentrifugieren auf ihren pH-Wert mit einer Standardfarblösung verglichen werden. Diese Methode wurde von uns auf ihre Brauchbarkeit in der landwirtschaftlichen Praxis im Vergleich zu anderen Methoden geprüft.

Nach der Vorschrift der Firma Funke wird in ein kleines Zentrifugengläschen, das zwei Marken aufweist, mittels Löffel bis zur untersten Ringmarke der zu untersuchende Boden eingefüllt. Hierauf schichtet man bis zur zweiten Ringmarke destilliertes Wasser. Nach Zusatz von drei Tropfen Indicatorlösung (Universal-Indicator B der gleichen Firma) schüttelt man kräftig durch. Die auf diese Weise gefüllten Röhrchen bringt man in die Hülsen des Zentrifugentellers. Die Zentrifuge, die eigens für den vorliegenden Zweck konstruiert wurde, wird an eine Gleich- oder Wechselstromleitung angeschlossen und erreicht eine Umdrehungszahl von etwa 6000—8000 Touren. Für normale Böden genügt ein Zentrifugieren von einer halben min, für schwere Böden muß die Dauer auf etwa 2 min ausgedehnt werden. Hierauf werden die Farbtöne der über dem Bodensatz stehenden, klaren Lösungen mit Standardfarblösungen, die für den pH-Bereich von 4,0 bis 7,6 in Abständen von 0,2 pH gestuft sind, verglichen und entsprechend ausgewertet.