

mäßig leicht bei der Kohलगewinnung abgegeben wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die heute im Ruhrbezirk gebaute Kohle vor dem Abbau unter einem Auflagedruck von 100–250 kg/cm<sup>2</sup> 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 entgegertretenden Kohlen der Inkohlungsreihe, abgesehen vom Graphit, hat keinen Endzustand, sondern ein Zwischenstadium erreicht. Dieses erreichte Zwischenstadium hängt von der stattgehabten Höchstwirkung der Inkohlungsfaktoren, insonderheit des Druckes im Einzelfalle ab. Jede weitere und stärkere Einwirkung würde eine weitergehende Umbildung hervorgerufen haben und kann diese bei der Anwendung hervorgerufen. Die uns jeweils entgegertretende Kohle stellt danach 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 unverritzten Kohlen der einzelnen Inkohlungsstufen locker und verschieden stark gebunden sind. Hierbei kann das Vorliegen von pseudochemisch gebundenem CH<sub>4</sub> (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 Gefügauflockerung herbeiführt, um pseudochemisch gebundenes CH<sub>4</sub> 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 CH<sub>4</sub>, herbeizuführen vermögen, das naturgemäß ebenfalls erst bei der nachfolgenden Druckentlastung frei werden kann. Hierbei soll dahingestellt 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 Gas Mengen 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

### $p_H$ -Bestimmung im Boden mit Hilfe einer Zentrifuge<sup>1)</sup>.

Von Dr. WILHELM HEUKESHOVEN.

(Eingeg. 14. Juli 1936.)

Aus dem Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin.

Da die üblichen elektrometrischen Methoden zur Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration<sup>2)</sup> 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  $p_H$ -Wert auf colorimetrischem Wege ermittelt wird. Bei der Methode Kühn-Jurany<sup>3)</sup> 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

Gebrauch, daß man durch Zentrifugieren der Bodenaufschlammung auf rasche Weise einen für die colorimetrische Messung geeigneten, klaren Auszug des Bodens erhält. Die mit Indicator versetzte Bodenaufschlammung kann sofort nach dem Zentrifugieren auf ihren  $p_H$ -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 (Universalindicator 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  $p_H$ -Bereich von 4,0 bis 7,6 in Abständen von 0,2  $p_H$  gestuft sind, verglichen und entsprechend ausgewertet.

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

<sup>2)</sup> I. M. Kolthoff: Die colorimetrische und potentiometrische  $p_H$ -Bestimmung. Verlag Springer, Berlin 1932; Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Verlag Springer, Berlin.

<sup>3)</sup> St. Kühn, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde A15, 13 [1929].

An Hand einiger Vorversuche stellten wir fest, daß der Durchmesser der Zentrifugengläschen verhältnismäßig unterschiedlich war, was sich bei der colorimetrischen Messung unangenehm bemerkbar machte. Die Bodenmenge, die nach der Vorschrift bis zur unteren Marke der Gläschen eingefüllt wurde, schwankte zwischen 0,25 und 0,53 g. Die Anwendung von ausgekochtem oder nicht ausgekochtem dest. Wasser zum Auffüllen bis zur 2. Marke ergab nur sehr geringfügige Unterschiede der  $p_H$ -Werte, hauptsächlich bei alkalischen Böden, so daß sich für die Anwendung in der Praxis ein vorheriges Auskochen des Wassers erübrigt. Um ein klares Zentrifugat zu erhalten, genügt es keineswegs, nur 2 min zu zentrifugieren. Wir benötigten in Wirklichkeit bis 15 min je nach Art des Bodens. Bemerkte sei jedoch, daß solche klare Lösungen nur mit der *Funkeschen* Zentrifuge erzielt wurden, während eine andere, uns zur Verfügung stehende Zentrifuge mit etwa 4000 Touren zur Herstellung eines brauchbaren Zentrifugates völlig unzureichend war. Um zu kontrollieren, ob sich der mit dem Indicator B hervorgerufene Farbton auch längere Zeit hält, wurden Bodenaufschlammungen zentrifugiert und die  $p_H$ -Zahlen bestimmt; dieselben Röhren wurden darauf am nächsten Tage noch einmal zentrifugiert und ihre  $p_H$ -Werte aufs neue ermittelt. Es zeigte sich hierbei, daß der Farbton sich im sauren wie im alkalischen Gebiet durchaus gehalten hatte.

Die  $p_H$ -Werte wurden von etwa 20 verschiedenen Böden festgestellt, deren Acidität sich über einen  $p_H$ -Bereich von ungefähr 4—8 erstreckte. Von jedem Boden wurden zahlreiche Proben zentrifugiert; wohl infolge der außerordentlich geringen Menge des Bodens, die immer zur Anwendung gelangte, schwankten einzelne Werte sehr, so daß eine exakte Auswertung der Ergebnisse nicht immer möglich war. Wir gingen deshalb von der Verwendung allzu kleiner Bodenmengen ab und benutzten etwas größere Zentrifugengläser.

Die neuen Gläser sind 41 mm hoch (früher 38 mm) und haben einen Dmr. von 19 mm (früher 9,5 mm) bei einer Wandstärke von 1,7 mm (1,0 mm). Der Inhalt bis zur oberen Marke, die etwa 25 mm über der Grundfläche des Röhrchens angebracht ist, beträgt 4 cm<sup>3</sup> (1,15 cm<sup>3</sup>); die jeweils eingewogene Bodenmenge bis zur untersten Marke (etwa 10 mm über dem Boden des Röhrchens) schwankte zwischen 1,8 und 2,0 g Boden. Um gleiche Farbtiefe wie die der Standardgefäße zu erreichen, werden 6—7 Tropfen Universalindicator B benötigt.

Mit dieser neuen Anordnung waren die erzielten  $p_H$ -Werte durchaus reproduzierbar und stimmten in den Parallelbestimmungen gut überein.

Zum Vergleich dieser Zentrifugenmethode mit anderen  $p_H$ -Bestimmungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit hin wählten wir einmal die elektrometrische Methode; zweitens nahmen wir Messungen mit dem *Pulfrichschen* Photometer vor u. zw. an Bodenlösungen, die entweder durch Filtration oder mit Hilfe der *Funkeschen* Zentrifuge bereiteten waren. Die gefundenen  $p_H$ -Werte sind in der Tabelle zusammengestellt.

Über die Ausführung der Messungen sei im einzelnen noch folgendes bemerkt: Die elektrometrischen Messungen mit der Chinhydronelektrode wurden so durchgeführt, daß je 20 g Boden mit 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser etwa 1—3 h stehengelassen wurden. Während dieser Zeit wurde die Aufschlammung 2—3mal durchgeschüttelt. Vor Beginn der Messung wurde eine Messerspitze Chinhydrone zugegeben, 1 min kräftig durchgeschüttelt und nach einer weiteren min der  $p_H$ -Wert mit dem *Trenschschen* Acidimeter ermittelt. Die Temperatur war bei allen Messungen 20°. Böden, deren  $p_H$ -Zahl über 6 lag, wurden nach Möglichkeit unter Ausschluß der Luftkohlenensäure gehalten. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden in Spalte II der Tabelle aufgezeichnet. Die in Spalte III der Tabelle wiedergegebenen Werte von filtrierten Bodenlösungen wurden mit Hilfe des *Pulfrich-Photometers* ermittelt. Die Bodenaufschlammung

Tabelle der  $p_H$ -Werte in H<sub>2</sub>O.

I	II	III	IV	V
Bodenbezeichnung	elektrometrisch mit Chinhydrone	<i>Pulfrich-Photometer</i> filtriert	colorimetrisch <i>Pulfrich-Photometer</i> zentrifugiert	Vergleich mit Standardlösungen zentrifugiert
Dahlem-Ost . . . . .	4,34	4,62	4,68	4,4
Dahlem B. . . . .	6,64	6,21	—	6,2
Reitgau . . . . .	6,02	6,70	—	6,8
Königsmoor . . . . .	3,76	4,00	—	< 4,0
Boche . . . . .	6,27	6,07	—	6,1
Staudenbühl . . . . .	5,16	4,96	4,84	4,7
Rehden . . . . .	4,79	4,81	4,76	4,6
Gramenz . . . . .	4,56	4,68	4,64	4,4
Kottenforst . . . . .	4,52	4,66	4,60	4,4
Küthen . . . . .	8,02	7,26	7,50	etwa 7,6
Wüthen . . . . .	6,48	6,06	6,61	6,4
Braunschweig I. . . . .	5,96	5,13	5,18	5,0
Braunschweig II. . . . .	3,46	3,78	—	< 4,0
Schurig . . . . .	6,70	6,64	—	6,5
Sigmund I. . . . .	5,17	5,08	5,06	5,0
Darmstadt . . . . .	6,38	6,38	6,36	6,2
Dahlem C I. . . . .	5,52	4,77	—	4,7
Leobschütz . . . . .	6,93	6,73	—	6,7
Sigmund II. . . . .	8,21	7,46	8,08	> 7,6
Neukirch . . . . .	7,27	6,91	7,10	etwa 7,2

ung wurde in der Weise bereit, daß Boden zu Flüssigkeit im Verhältnis 1:1 stand. Im übrigen wurden die Proben in gleicher Weise behandelt wie bei der elektrometrischen Messung. Als Filter dienten Faltenfilter der Firma Schleicher & Schüll, Nr. 605, vom Dmr. 18½ cm. Die ersten Tropfen des Filtrats wurden stets verworfen. Die Filtrate waren bei allen Böden klar, jedoch mehr oder minder gefärbt. Die  $p_H$ -Messungen dieser Lösungen wurden nach der Vorschrift von *Janke* und *Sekera*<sup>4)</sup> mit dem *Pulfrich-Photometer* (Stufenphotometer von *Zeiss*, Jena) vorgenommen. Zum weiteren Vergleich wurden auch zentrifugierte Bodenlösungen, ebenfalls im Stufenphotometer, nach der gleichen Vorschrift gemessen (Spalte IV). Schließlich sind in Spalte V die Werte von zentrifugierten Lösungen wiedergegeben, die lediglich durch Vergleich mit den Standardfarblösungen gefunden wurden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die Werte der colorimetrischen Messungen in sich recht gut überein, weichen jedoch von den elektrometrisch gefundenen teilweise erheblich ab. Es ist aber dabei zu bedenken, daß es heute noch nicht ganz sichergestellt ist, ob bei einer mangelhaften Übereinstimmung die elektrometrische oder die colorimetrische Messung den richtigen Wert angibt. Im allg. reicht für die Bedürfnisse der Praxis der Vergleich mit Standardlösungen zur Beurteilung der Acidität eines Bodens völlig aus, wenn auch die Gebiete um  $p_H$  4 bzw. 7,6 schwerer zu schätzen sind, da in diesem Bereich der Universalindicator keine sicheren Farbunterschiede in den Intervallen von 0,2 zu 0,2  $p_H$  zeigt. Wie jedoch die exakteren Messungen mit dem *Pulfrich-Photometer* erwiesen, stimmen die  $p_H$ -Werte der zentrifugierten Lösungen auch in diesen Gebieten mit denen der filtrierten recht gut überein.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kann also gesagt werden, daß sich die *Funkesche* Zentrifuge durchaus als brauchbar erwiesen hat zum Erzielen von Bodenlösungen, deren  $p_H$ -Wert gemessen werden soll. Entsprechend den Bedürfnissen der landwirtschaftlichen Praxis, für die die Genauigkeit der Messungen von 0,2  $p_H$  völlig ausreichend ist, hat diese Methode gegenüber anderen den Vorteil der Schnelligkeit, Billigkeit und der außerordentlich einfachen Bedienung. Die Anwendung der Zentrifugenmethode ist vor allem für Massenuntersuchungen an Ort und Stelle der Bodenprobenentnahme zu empfehlen. Wieweit sie sich auch für wissenschaftliche Zwecke eignet, bei denen eine wesentlich größere Genauigkeit verlangt wird, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

[A. 100.]

<sup>4)</sup> A. Janke u. F. Sekera, Die Bestimmung des Wasserstoffexponenten mittels des *Pulfrich-Photometers*, Biochem. Z. 245, 362 [1932].