

Ueber Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure.

Von

F. Hoppe-Seyler.

I Ueber das Vorkommen der Entwicklung von Methan und Kohlensäure im wasserhaltigen Erdboden.

Am 14. November 1776 schrieb der berühmte Physiker Alexander Volta in Como an seinen Freund, den Pater Campi, nach einigen einleitenden Worten¹⁾: — «Was sagen Sie, wenn ich Ihnen gleich zum Anfang melde, dass ich an verschiedenen Orten, wo ich mich während dem Herbst befand, und auch hier in meiner Wohnung, entzündbare Luft ange-
«troffen und gesammelt habe? Dass, wo ich mich befinde, ich mag mich zur Rechten oder zur Linken wenden, ich
«nur wenige Schritte dazu zu thun habe, weil mir die Erde und das Wasser ganz zubereitete entzündbare Luft, soviel
«mir gefällig ist, darbieten. Ja, so ist es mein lieber Freund; und wenn gleich das lebhafte Aufwallen der entzündbaren
«Luft durch das Wasser eine äusserst merkwürdige Erscheinung ist, indem sie selten und gleichsam neu zu sein scheint,
«und uns einen Weg zu anderen wichtigen Untersuchungen öffnet, so kann sie doch nicht mehr als etwas eigenes von
«Ihrer entdeckten Quelle gehalten werden, seitdem ich solche Luft an ganz verschiedenen Orten aus Seen, Sümpfen,
«Brunnen u. s. w. erhalten habe; doch hat Ihre Quelle hierin

¹⁾ Lettere del Sign. Alessandro Volta. Patrizio Comasco etc. sull'aria infiammabile nativa delle paludi, Milano 1777, übersetzt von Köstlin, Strassburg 1778, S. 2.

«einen besonderen Vorzug, dass das Sprudeln freiwillig, in
 «grosser Menge und beständig geschieht; da man bei den
 «andern nöthig hat, den Grund des Wassers zu bewegen und
 «zu rütteln, damit auf gleiche Art ein Aufwallen der Luft
 «erregt werde. Ich denke mit Vergnügen an den See Ver-
 «bano, der mich zuerst dieses neue und gar nicht vermuthete
 «Schauspiel beobachten liess. Es entsprach auch unser See
 «Lario nachher meiner Erwartung; aber einige Bächlein und
 «Pfützen übertrafen sie noch weit». — Volta beschreibt
 dann das Vorkommen dieser entzündbaren Luft auch im
 Lande, das nicht unter Wasser steht, ihr Vorhandensein selbst
 in Boden, der nur sehr wenig vermodernde vegetabilische
 Stoffe enthält, ihr Fehlen im Boden, der keine organischen
 Stoffe einschliesst, und ihr reichliches Vorhandensein in jeder
 Erde, die an pflanzlichen und thierischen Resten reich ist.

Wenn nun auch vereinzelte Beobachtungen über Aus-
 strömung brennbarer Luft aus Sümpfen, Seen u. s. w. von
 Franklin, Galeazzi und anderen Naturforschern ¹⁾ bereits
 vor dem Erscheinen dieser Briefe von Volta beschrieben
 waren, ist doch Volta als der eigentliche Entdecker
 dieser allgemein verbreiteten Naturerscheinung
 anzusehen, umsomehr als er zum ersten Male die chemischen
 Eigenschaften des entwickelten Gases untersucht und dabei
 gefunden hat, dass dasselbe in bestimmten Volumenverhält-
 nissen mit atmosphärischer Luft gemischt werden muss,
 um eine möglichst starke Explosion bei der Entzündung der
 Mischung zu bewirken. Erst mehrere Decennien später ist
 von William Henry die Identität der entzündbaren Luft
 von Volta mit dem künstlich dargestellten Methan bewiesen
 und zugleich die Zusammensetzung ermittelt.

Das Vorhandensein solcher entzündbaren Luft in
 Steinkohlenflötzen und ihr Ausströmen bei der Gewin-
 nung der Steinkohlen war vor Volta schon in weiteren
 Kreisen genügend bekannt, ebenso wie das Ausströmen solcher
 Gase an einzelnen Orten aus der Erde, aber noch jetzt ist

¹⁾ Volta, l. c. Uebersetzung von Köstlin, S. 13—20, Anmerkung.

die Entstehung der meist stark comprimirt in den Steinkohlen enthaltenen entzündbaren Grubengase ein ungelöstes Räthsel, so dass auch noch keine Andeutungen vorliegen, ob zwischen der Entstehung derselben und der Gasentwicklung im durchfeuchteten Boden, der organische Reste enthält, ein Zusammenhang besteht, der nach der Aehnlichkeit der Zusammensetzung beider doch sehr wahrscheinlich erscheinen muss.

In folgender Tabelle sind eine Reihe von Analysen von Bläsern aus Steinkohlenflötzen zusammengestellt, wie ich sie in der Literatur gefunden habe. Es kann sehr wohl der Fall sein, dass ich die eine oder andere Analyse übersehen habe, doch wird die Tabelle ein genügendes Bild über die Zusammensetzung dieser Gase geben. Bei einer Untersuchung des Grubengas von Bexbach in der Pfalz durch Verbrennung des von CO_2 und H_2O befreiten Gases mit Kupferoxyd bestimmte Keller¹⁾ Kohlenstoff und Wasserstoff im Gewichtsverhältniss von 3:1 also in dem Verhältniss, welches die Formel CH_4 fordert. Die ältesten Analysen von W. Henry, H. Davy und Thomson, sowie die mit Recht angefochtenen Analysen von Bischof²⁾ sind weggelassen.

Gasausströmungen (sog. Bläser) aus Steinkohlenlagern.

Ort der Ausströmung.	Zusammensetzung in Vol. Procent						Analysirt von:
	CH_4	H_2	CO_2	N_2	O_2	andere Bestandtheile	
Killingworth (low main)	82,50	—	—	16,50	1,0	—	Th. Graham ³⁾
Gateshead (five quater seam)	94,20	—	—	4,50	1,3	—	» »
Walsend (Bensham)	77,50	—	1,30	21,10	—	—	Playfair ⁴⁾
» (pipe above groun)	92,80	—	0,30	6,90	0,60	—	»

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 74. 1854.

2) G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 2. Aufl. Bd. I, S. 729. 1863.

3) Philos. Mag. and Journ. Ser. III, Nr. 189, S. 437.

4) Playfair, Memoirs of the geolog. survey of Great Brit. T. I, S. 460. — Die erste Analyse von Jarrow (low main) ist angegeben nach der von E. v. Meyer (Journal für practische Chemie, N. F. Bd. 5, S. 146) angegebenen Correction.

Ort der Ausströmung.	Zusammensetzung in Vol. Procent						Analysirt von:
	CH ₄	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	andere Bestandtheile	
Hebburn (24 feet below Bensham)	91,80	—	0,70	6,70	0,90	—	Playfair
Hebburn (ditto a month after)	92,70	—	0,90	6,40	—	—	
Hebburn (Bensham)	86,50	—	1,60	11,90	—	—	
Jarrow (Bensham)	83,10	—	2,10	14,20	0,40	—	
» (five quater)	93,40	—	1,70	4,90	—	—	
» (low main)	79,80	—	2,00	15,20	3,00	—	
» (low main)	79,70	—	2,00	15,30	3,00	—	
Wellgate (five puater seam)	98,20	—	0,50	1,30	—	—	
Anzin, fosse Reussite	93,51	2,24	3,97	1,07	0,21	—	Fouqué ¹⁾
Albertschacht bei Saarbrücken, 4. Tiefbau- sohle	93,667	—	0,628	4,824	—	0,884 = C ₂ H ₆	Schondorff ²⁾
Steinkohlengrube König bei Neukirchen bei Saarbrücken	86,443	—	1,110	12,447	—	—	Hilt ³⁾

Eine sehr grosse Zahl von Gasproben, welche aus frisch-gebrochenen oder länger aufbewahrten Steinkohlen durch Kochen in Wasser frei gemacht waren, ist von E. v. Meyer⁴⁾ untersucht. Die Kohlen für diese Untersuchungen stammten theils aus den Kohlenrevieren von Zwickau, dem Plauenschen Grunde bei Dresden, aus den Districten von Newcastle, Durham in Grossbritannien, von Bochum in Westphalen und von Saarbrücken. Sehr viele von diesen Gasproben hatten eine Zusammensetzung, welche mit den in obiger Tabelle verzeichneten Bläsern übereinstimmten. Es wurden z. B. gefunden:

1) Haton de la Goupillière, Annales des mines. Ser. VII. Mémoires T. XVIII, S. 202, 1880. Da die Summe 101 beträgt, sind die Werthe um 1 p. C. zweifelhaft.

2) Schondorff in Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate. Bd. 24, 1876, S. 120.

3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1885, Bd. 29, Nr. 16, S. 302.

4) Journal für praktische Chemie, N. F., Bd. 5, S. 144 und 407 und Bd. 6, S. 389.

	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	100 gr. Kohle liefern cbcm. Gas:
Kohlen der Grube Gerhard bei Louisenthal, Albertschacht . . .	91,76	Spur	8,24	—	188,0
Kohlen der Grube Gerhard bei Louisenthal, Albertschacht . . .	90,79	1,83	7,38	—	158,0
Kohlen der Grube Gerhard bei Louisenthal, Albertschacht . . .	89,93	2,90	7,27	—	180,0
Zwickauer Schichten-Kohle aus 700 m. Tiefe, frischer Anbruch	71,90	2,42	23,17	2,51	38,0
Zackkohle aus 680 m. Tiefe . . .	45,00	4,02	50,36	0,62	25,5
» » 656 » » . . .	73,16	2,25	23,89	0,70	18,6
Lehekohle » 560 » » . . .	51,40	0,60	48,00	Spur	52,8
Durham, Wingate Grange colliery 5 ⁴ Seam 74 fathoms from sur- face	85,80	0,34	13,86	Spur	91,2
Durham, Low Main Seam 108 fathoms from surface	84,04	1,15	14,62	0,19	238,0
Durham, Harvey Seam, 148 fathoms below surface	89,61	0,23	9,61	0,23	211,2
Harvey Seam Emily Vil., Wood- house close Colliery, 25 fathoms below surface	50,01	5,31	44,05	0,63	84,0

Aus anderen Steinkohlen wurde neben geringen Procenten an Sauerstoffgas nur Kohlensäure und Stickstoff erhalten neben gar keinen Methan oder wenigen Procenten dieses Gases. In wieder anderen Steinkohlen aus gewissen Zwickauer wie aus Saarbrückener Lagern wurden neben Methan noch andere Kohlenwasserstoffe gefunden, welche theils durch rauchende Schwefelsäure absorbirt wurden, wie Aethylen und Acetylen oder unabsorbirt blieben wie die Homologen des Methan. Ein geringer und deshalb wohl etwas zweifelhafter Gehalt an Aethan wird von Schöndorff auch in der Analyse des von ihm untersuchten Bläasers (siehe obige Tabelle) angegeben. Dass solche Beimengungen von Aethylen und Aethan und ihren Homologen in der Umgebung von Kohlenbränden, in vulcanischen Gegenden und Erdölgegenden vielfach auftreten, ist bereits vor längerer Zeit fest-

gestellt. C. Schmidt¹⁾ fand z. B. in den Gasen, welche auf der Halbinsel Abcheron bei Baku ausströmten, in dem einen CO₂ 0,93; CH₄ 92,49; H₂O,34; C₂H₄ 4,11 und N₂ 2,13 Vol. Proc. » » andern » 2,18; » 93,09; » 0,98; » 3,26 » » 0,49 » » Bunsen²⁾ gleichfalls 4,26 Vol. Procent C₂H₄ neben 3,50 CO₂ und 92,24 Vol. Procent CH₄ in einer Gasprobe vom Erdölberg südlich von Titarofka. Aber auch in diesen Gasen, welche in entschieden vulkanischen Gebieten der Erde entströmen, in Toscana, Sicilien und am Caucasus, finden sich meist Kohlensäure und Methan als die einzigen Kohlenstoffverbindungen und sehr oft Methan so überwiegend, dass das Gas fast aus reinem Methan besteht. Die folgende Tabelle giebt Beispiele hiervon:

Ort der Gasausströmung.	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	SH ₂	Analysirt von:
Von der Halbinsel von Kertsch u. von Taman	95,39	4,61	—			Bunsen ³⁾ .
Von der Halbinsel von Kertsch u. von Taman	97,51	2,49				
Von der Halbinsel von Kertsch u. von Taman	95,56	4,44	—			
Von der Halbinsel von Kertsch u. von Taman	97,09	2,11	—			
Macaluba de Girgenti .	90,40	1,15	6,75	1,70		Ch. St. Claire Deville et F. Leblanc ⁴⁾ .
Santa Venerina bei Aci- Reale	83,62	4,26	12,18	—	Spur	Ch. St. Claire Deville et F. Leblanc

Von Fouqué und Gorceix⁵⁾ sind dann eine grosse Zahl von Gasausströmungen in Toscana und an den Appeninen untersucht, welche neben wenigen Procenten CO₂ und N₂ hauptsächlich, und zwar fast alle über 90%, Methan enthalten.

1) Abich, St. Petersburger Academ. Bullet. XIV, S. 49.

2) Ebendasselbst.

3) Ebendasselbst. Jahresbericht der Chemie 1885, S. 1003.

4) St. Claire Deville et F. Leblanc, Memoire des savants étrangers XVI, S. 225. 1862. Mémoire sur la composition chim. des gaz rejetés par les évents volcaniques etc.

5) Compt. rend., T. LXIX, S. 946. 1869.

Eine nicht geringe Anzahl von Gasentwicklungen aus Mineralquellen hat Bunsen analysirt, in denen meist neben sehr reichen Kohlensäuregehalte ein sehr geringer Gehalt an Methan bestimmt ist, 0,17 bis 1,85 Vol. Procent des ganzen Gasgemenges betragend. Im Knistersalz von Wieliczka fand Bunsen ¹⁾ das in stark comprimirtem Zustande eingeschlossene Gas von der Zusammensetzung CH_4 84,00; CO_2 2,00; N_2 10,35 und O_2 2,58. Vol. Procent.

Im oberen Neckarthale, in der Nähe der Eisenbahnstation Eyaeh, strömt aus mehreren Löchern in einer Wiese nahe der Stelle, wo die Eisenbahn in einen Tunnel eintritt, sehr reichlich Gas aus. Nicht weit von diesen Ausströmungen am Rande der Wiese findet sich eine einfach gefasste Quelle, aus welcher gleichfalls reichlich Gasblasen aufsteigen. In dem Gase, welches aus den Löchern ausströmt, fand ich CO_2 99,55; CH_4 0,11; N_2 0,34 Vol. Procent und in dem Gase der Quelle CO_2 99,48 bis 99,50; CH_4 0,095; N_2 0,348; O_2 0,057. Die Zusammensetzung beider Gasausströmungen ergibt sich als gleich, wenn man den O_2 -Gehalt und den ihm im Verhältniss der atmosphärischen Luft entsprechenden N_2 -Gehalt als Verunreinigung mit etwas Luft beim Auffangen der Gase aus der Quelle in Abzug bringt. Das Gas strömt hier nachweisbar aus den durch den Fluss und seine Zuflüsse durchschnittenen untersten Schichten des Muschelkalks aus und bildet in dieser Gegend eine grosse Zahl von Sauerquellen, von denen die in Niedernau und Innaur als Heilquellen Verwendung finden.

Von den Gasen, welche sich aus dem Boden von stehenden oder fliessenden Wassern entwickeln, sind zwei sehr charakteristische Beispiele von Bunsen ²⁾ untersucht.

Er analysirte das Gas, welches aus einem Teiche des botanischen Gartens in Marburg im Winter und im Sommer sich entwickelte und fand:

¹⁾ Poggendorf's Annalen, Bd. 83, S. 197.

²⁾ a. a. O.

im Winter:	im Sommer:
CH ₄ = 47,37 Vol. Procent.	76,61 Vol. Procent,
CO ₂ = 3,10 »	5,36 »
N ₂ = 49,39 »	18,03 »
O ₂ = 0,14 »	—,— »

Es sind solche Gasgemische, welche, wie Volta ganz richtig angiebt, sich überall im feuchten Boden entwickeln, selbst wo nur Spuren organischer Reste sich befinden und die Temperatur nicht zu niedrig ist, im Uebrigen nicht oft untersucht. Ich habe deshalb eine Reihe von Gasen untersucht, welche an Orten aufgefangen waren, an denen ein recht reines Wasser und ein an vegetabilischen Resten sehr verschiedenreicher Boden sich vorfand. Die Gasproben wurden aufgefangen nach der von Bunsen angegebenen Methode, das Abschmelzen der Glasröhren an den verengten Stellen aber in etwas anderer Weise ausgeführt als Bunsen es empfiehlt. Nach der Füllung der Glasröhren mit dem Gas wird der Trichter unter Wasser aus der Bohrung des Stopfens entfernt, an seiner Stelle ein an beiden Seiten offenes kurzes Glasröhrchen eingefügt, über dessen unteres Ende ein ungefähr 30—50 cm. langer Kautschukschlauch befestigt ist. Mit seinem freien anderen Ende wird der Kautschukschlauch durch ein angefügtes Gewicht unter Wasser gehalten. Glasrohr und Kautschukschlauch müssen vorher mit dem Wasser gefüllt sein. Erhebt man dann das Glasrohr mit dem Gas über das Wasserniveau, so kann durch einen Quetschhahn oder einen Glasstab auch noch der Kautschukschlauch unten geschlossen werden. Nach dieser Vorbereitung kann nun in einer Spiritusflamme mit aller Bequemlichkeit das Rohr mit dem Gas an der ausgezogenen verengten Stelle zugeschmolzen werden, indem man unter Umdrehen mit beiden Händen in der Flamme es gleichmässig erwärmt und auszieht. Sind mehrere Gasproben nacheinander einzuschliessen, so lässt man den Kautschukschlauch und das Glasröhrchen unter Wasser an einem Faden befestigt hängen, bis das nächste ausgezogene Glasrohr mit Gas gefüllt ist.

Die in folgender Tabelle aufgeführten Gasproben wurden nach den Methoden von Bunsen analysirt, sowie alle andern

Gasproben, von denen in diesen Mittheilungen die Rede ist, wenn nicht speciell die Untersuchungsmethode beschrieben wird.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CO ₂	1,10	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	1,00	4,14
CH ₄	69,44	61,17	67,70	41,75	59,88	53,78	66,45	53,17
H ₂	9,05	10,67	2,10	2,95	0,00	2,74	9,17	4,44
N ₂	20,41	28,16	29,05	54,44	38,61	42,00	23,38	38,25
O ₂	0,00	0,00	1,14	0,85	1,51	1,48	0,00	0,00

Nr. I, II und III sind Gasproben aus dem Boden eines kleinen Hafens bei Wasserburg am Bodensee, entnommen am 11. September 1884 an verschiedenen Orten.

Nr. IV, V und VI sind Gasportionen aus dem Bodensee in flacher Bucht zwischen Wasserburg und Nonnenhorn aus schilfreicher Gegend entnommen am 18. September 1884.

Nr. VII und VIII geben die Zusammensetzung von Gasportionen aufgefangen in sumpfigem Wasser mit Sphagnum und Torfbildung am Wasserburger Bühl am Bodensee am 27. September 1884.

Der Gehalt an CO₂ war II, IV, V, VI ebenso in noch mehreren andern hier nicht aufgeführten Gasproben so gering, dass er in den kleinen analysirten Gasportionen, jede nur 20 bis 40 cbcm., nicht bestimmt werden konnte. Der Gehalt an CH₄ wechselt in obigen Proben in weiten Grenzen, macht aber fast immer mehr als die Hälfte des Gasvolumen aus. Wasserstoff fehlte nur in einer Probe ganz und zeigte in Uebrigen sehr bedeutende Schwankungen. Durch besondere Proben an Ort und Stelle habe ich mich mit Pyrogallussäure auch mit andern Reagentien überzeugt, dass das Gas, so wie es aus dem Boden beim Einstossen eines Stockes sich entwickelt, stets frei von Sauerstoff ist. Man hat es eigentlich gar nicht nöthig, diesen Versuch zu machen, weil der Boden, wenn er Gas entwickelt, Schwefeleisen fast immer enthält und an den Orten, wo ich jene Gasportionen auffing, auch nachweisbar enthielt. Schüttelt man eine Portion atmosphärischer Luft in einem Glasrohr mit Wasser, dem man etwas

von dem Schlamm zugefügt hat, so ist in kurzer Zeit der Sauerstoff der atmosphärischen Luft verschwunden. Lösung von Indigcarmin wird durch den Schlamm bei warmer Temperatur bald reducirt; die Flüssigkeit wird farblos, färbt sich dann beim Schütteln mit Luft wieder blau. Die Quantität des Schwefeleisens ist oft sehr gering und ebenso die der organischen Reste, so dass man in dem grünlichen oder bläulichen Thonschlamm die schwarzen Körnchen kaum findet und beim Trocknen einen Thon erhält, der sich beim Glühen kaum schwärzt.

Der in den Gasproben gefundene Sauerstoffgehalt wird aus dem Wasser aufgenommen bei dem Aufsammeln des Gases besonders durch das oft nöthige Erschüttern des Glasrohrs auf dem Trichter, welches zum Zweck hat, die Gasblasen durch die eng ausgezogene Stelle des Rohrs, an welcher später das Rohr zugeschmolzen werden soll, durchtreten zu lassen. Hierbei wird ohne Zweifel auch das Gas ärmer an CO_2 .

Während des Sommers habe ich diese Gasentwicklung in jedem mit Wasser durchtränkten Boden gefunden, wo ich nach ihr gesucht habe, im Winter und Frühjahr dagegen habe ich sie selbst an den Orten nicht gefunden, an welchen ich zu warmer Jahreszeit in wenigen Minuten literweise Gas aufsammeln konnte. Ebenso ergibt sich die Abhängigkeit der Gasentwicklung von der Temperatur, wenn man eine Portion des Schlamm mit Wasser in einen Kolben bringt, den Hals des Kolben zu einem engen Rohr auszieht, dies Rohr S-förmig krümmt, das offene Ende unter Quecksilber bringt, ein mit Quecksilber gefülltes Rohr über die Mündung im Quecksilber aufstellt und die entwickelten Gasblasen in dem Rohr auffängt. Bei Temperaturen über 18° geht die Gasentwicklung lebhaft vor sich, unter 8 bis 10° habe ich bei monatelangem Stehn keine Gasentwicklung beobachtet. Hiermit übereinstimmende Resultate lieferten Untersuchungen, welche ich im Spätsommer und Herbst vorigen Jahres im Bodensee angestellt habe. Wenn dieser See auch an seiner Oberfläche in dieser Zeit bei warmer Witterung eine Temperatur von 18 bis 21° annimmt, ist seine Temperatur in

der Tiefe doch stets sehr niedrig; sie nimmt von der Oberfläche nach abwärts viel schneller ab als dies in den Meeren der Fall ist.

Nach Messungen, welche ich mit Maximum-Minimumthermometern von Casella in London (Einrichtung von Six-Miller-Casella) im vorigen Jahre zwischen Wasserburg und Rorschach im Bodensee ausgeführt habe, beträgt die Temperatur des Wassers bei 100 m. Tiefe noch nicht $+ 5^{\circ}$. Es wurden Temperaturen von $4^{\circ},7$ bis $4^{\circ},9$ bei 80 bis 100 m. Tiefe mit Casellas Thermometer, $5^{\circ},7$ bei 70 m. Tiefe mit dem unempfindlichen Thermometer von Dr. H. A. Meyer in Kiel gefunden. Die Messungen wurden stets so vorgenommen, dass das Thermometer bis auf 1,5 m. über den Boden herabgelassen war und dort die erforderliche Zeit (bei den Casella-thermometer 10 Minuten, bei dem Meyer'schen Thermometer $1\frac{1}{4}$ Stunde) verweilte, dann schnell aber vorsichtig und ohne Stösse heraufgewunden wurde. An der Oberfläche über den Orten, wo diese Temperaturen bestimmt sind, wurde unmittelbar vorher oder nachher die Temperatur zu 19° bei 2 Bestimmungen, zu $20^{\circ},5$ bei einer andern gefunden.

Zur Untersuchung des Bodens in tiefem Wasser auf enthaltene Gasblasen habe ich mich eines einfachen Apparats ¹⁾ bedient, welcher im Wesentlichen aus einem umgekehrten Glaskolben besteht, in dessen Mündung mittelst eines Kautschukstopfens das Rohr eines grossen Blechtrichters gesteckt ist. Der Trichter, mit seiner weiten Mündung nach unten gestellt, trägt an vier radialen starken Eisendrähten unter dieser weiten Mündung ein kurzes cylindrisches senkrechtes Blechrohr, in welchem ein 30 cm. langer nach unten stumpf zugespitzter Eisenstab senkrecht stehend befestigt ist. Durch ein cylindrisches 3 Kilogramm schweres Bleigewicht, ist der Eisenstab gleichfalls hindurch gesteckt und hierdurch belastet. An der äussern Wandung des Trichters sind 4 starke Drähte angelöthet, welche oben über dem Boden des Glaskolben sich vereinigen zu einem starken Ring, an welchem die Lothleine

¹⁾ Eine Abbildung und nähere Beschreibung dieses Apparates wird am Ende des letzten Theils dieser Abhandlung angefügt werden.

angebunden wird. Der Glaskolben ist an dem Blechtrichter durch Bindfaden genügend sicher befestigt, dass er bei Erschütterungen nicht abgeworfen werden kann. Der Apparat wird zunächst seitlich, dann verkehrt in das Wasser eingebracht, so dass sich der Glaskolben und der Trichter mit Wasser vollkommen füllen, etwa noch an den Wandungen haftende Luftbläschen werden entfernt, dann wird der Apparat unter Wasser umgekehrt, so dass der Eisenstab mit seiner stumpfen Spitze senkrecht nach unten gekehrt ist und nun die Leine abgewunden, bis der Apparat den Boden berührt. Die Erschütterung beim Aufstossen auf den Grund, auch wenn derselbe aus sehr weichen Schlick besteht, ist sehr sicher wahrzunehmen auch in grossen Tiefen, wenn man die Leine durch die Hand gleiten lässt. Ist der Boden erreicht, so hebt man oftmals den Apparat durch leichtes Anziehen der Leine ein wenig und lässt ihn wieder auf den Boden ohne besondere Gewalt auffallen, wechselt zugleich den Ort von Zeit zu Zeit, was bei schwachem Winde durch Treiben des Schiffes von selbst geschieht.

In dieser Weise habe ich nun an vielen Orten und bei sehr verschiedenen Tiefen den Grund des Bodensees in der Nähe von Wasserburg im Herbst 1885 untersucht und gefunden, dass viel weniger die Zusammensetzung des Grundes aus thonigen Schlick, oder Sand oder Kies als die Temperatur von Einfluss ist auf die Entwicklung von Gas. Am 6. September 1885 wurde noch bis 8 m. Tiefe im Schlamm Entwicklung von Gas nachgewiesen, am 8. October wurde nur noch bis 6 m. Tiefe des Wassers im Boden Gasentwicklung gefunden bei Temperaturen des Wassers über dem Boden die an verschiedenen Orten gemessen $12^{\circ},4$ bis $12^{\circ},8$ betragen. Bei grösseren Tiefen und niedrigeren Temperaturen ist es mir trotz zahlreicher Versuche nie geglückt, Gasentwicklung im Grunde nachzuweisen.

Ansammlungen von Gas im Schlamm können sich nur dann bilden, wenn die Entwicklung des Gas schneller stattfindet, als die Diffusion im Wasser das Gas weiterhin verbreitet. Es wurde deshalb auch die Zusammensetzung des

Bodens und des Wassers in grösserer Tiefe in Betracht gezogen. Die Grundproben, welche aus Tiefen von 100 m. heraufgebracht wurden, zeigten keine sich bewegenden Stäbchen, welche als Spaltpilze angesehen werden konnten, enthielten kein Schwefeleisen, da sie mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickelten, gaben aber an Salzsäure, selbst an Essigsäure unter lebhaftem Aufbrausen Ferrosium ab neben Calcium und Magnesium. Durch verdünnte Essigsäure wurde aus einer bei 120° getrockneten solchen Bodenprobe von 0,3446 gr. Gewicht aufgelöst 0,03643 Calcium, 0,00227 gr. Magnesium und 0,00112 gr. Eisen (gewogen CaO = 0,0510 gr.; Mg₂P₂O₇ = 0,0105 gr.; Fe₂O₃ = 0,0016 gr.). Es waren also gelöst

CaCO₃ 26,43 Procent

MgCO₃ 2,31 „

FeCO₃ 0,67 „

von der gesammten festen Substanz der Grundprobe. Verdünnte Salzsäure nachher angewendet, zog wohl noch etwas Eisen aber weder Calcium noch Magnesium aus. Lebende Organismen wurden im Schlamm von 100 m. Tiefe überhaupt nicht gefunden. Das Ferrosiumcarbonat ist auffällig und verlangt weitere Untersuchung.

Es wurde ausserdem das Wasser untersucht, welches sich unmittelbar über dem schlammigen Boden bei 100 m. Tiefe fand, und im Vergleich gestellt mit dem unmittelbar nachher senkrecht darüber an der Oberfläche geschöpften Wasser. Die Vergleichung wurde zweimal ausgeführt; im Frühjahr und im Spätsommer, und aus je zwei Bestimmungen jedesmal das Mittel genommen. Es wurden gefunden:

Wasser im Bodensee.

Gehalt an Salzen in 1 Kubikmeter in Grammen.

	geschöpft am 15. April 1885		am 13. September 1885	
	an der Oberfläche:	in 100 m. Tiefe:	an der Oberfläche:	in 100 m. Tiefe:
Ca SO ₄	40,960	42,362	39,093	41,368
Ca CO ₃	87,380	87,425	76,080	88,507
Mg CO ₃	34,650	32,830	32,992	31,101
KCl + Na Cl	24,000	23,200	23,700	21,200
Cl	2,570	1,780	—	1,730
Si O ₂	8,200	7,000	9,000	6,000
Feste Stoffe	180,000	184,000	161,900	182,200

Die in den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Wägungswerthe werden im Anhange verzeichnet sein. Abbildung und Erläuterung der zum Einschliessen des Wassers in der Tiefe und zur Aufnahme der Bodenproben benutzten Apparate werden gleichfalls dem letzten Theile dieser Abhandlung angefügt werden.

Wie eine Vergleichung der Werthe in der Tabelle ergibt, zeigte das Wasser des Sees am 15. April an der Oberfläche und am Boden bei 100 m. Tiefe keine wesentliche Verschiedenheit im Gehalte an Ca, Mg, ClK + ClNa, SiO₂, CO₃ und SO₄. Ein solcher Unterschied tritt aber beim Ca, SO₄, CO₃ und der Summe der festen Stoffe sehr entschieden hervor in dem am 13. September geschöpften Wasser. Da jedoch das in 100 m. Tiefe unmittelbar über dem Boden geschöpfte Wasser im April und September keine Verschiedenheit zeigt, lässt sich nicht auf eine Einwirkung im Sommer auf das Wasser in der Tiefe schliessen, sondern das Wasser der Oberfläche muss sich im Sommer geändert haben. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass durch reichlich zufließendes Gletscherwasser, wohl auch durch Regengüsse das Wasser an der Oberfläche im Sommer eine Verdünnung erlitten hat, so dass der Gehalt an festen Stoffen von 180 auf 161 gr., ebenso der Gehalt an Calciumsulfat und besonders an Carbonat gefallen ist (die Berechnung der ganzen Schwefelsäure auf Calcium ist allerdings willkürlich, gibt aber das einfachste Bild). Der Eisen- und Aluminium-Gehalt des Wassers in der Tiefe wie an der Oberfläche waren in 1 Liter Wasser nicht sicher bestimmbar.

Wenn in dem Boden in der Tiefe Fäulnissprocesse stattfänden, so würde Schweifeisen haben entstehen müssen, weil der Boden leicht lösliches Eisensalz und das Wasser Magnesium- oder Calciumsulfat enthielt. Die Gase, welche das Wasser in der Tiefe absorbiert enthält, sind noch nicht analysirt. Ich hoffe bald diese Lücke ausfüllen zu können. Die Chemiker der Challengerexpedition haben Wasser, aus grossen Meerestiefen und zum Theil unmittelbar über dem Grunde entnommen, auf Gehalt an brennbaren Gas mehrmals, aber

stets mit negativen Resultat, untersucht ¹⁾. Temperaturen von 4 bis 5° sind in diesen grossen Tiefen des Oceans überall constatirt, auch nicht selten noch niedrigere Grade von dieser Expedition selbst in der Nähe des Aequator gemessen.

In wie weit der Salzgehalt des Seewassers die Methanentwicklung und die Grenztemperaturen ihres Auftretens beeinflusst, ist noch nicht festgestellt. Ueber einige Versuche im Glaskolben mit Schlamm und Nordseewasser und Wasser aus dem todtten Meere in Palästina wird weiter unten berichtet werden.

Dass Bunsen im Winter eine Portion Gase aus dem Grunde eines Teiches im botanischen Garten in Marburg aufzufangen vermochte, lässt annehmen, dass das Gas in diesem Falle entweder längere Zeit bereits im Schlamm sich angesammelt erhalten hatte, oder die Temperatur im Boden eine für den Winter ungewöhnlich hohe war. Der hohe Gehalt an Stickstoff und niedrige Gehalt an Sumpfgas in der im Winter aufgefangenen Gasportion gegenüber der im Sommer aufgefangenen lässt sich nur durch die Diffusion erklären, deren Wirkung um so stärker sein muss, je länger das Gas im Schlamm festgehalten verweilt oder je langsamer die Entwicklung vor sich geht. Die beiden Analysen von Bunsen zeigen sehr deutlich den Einfluss der Diffusion. Dass dieser Einfluss stets verändernd auf die Zusammensetzung der Bodengase wirkt, ergibt sich nicht allein aus der grossen Verschiedenheit in den Volumenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile im Allgemeinen, sondern auch aus dem stets sehr niedrigen Gehalt an CO₂, der sich in diesen Gasen findet. Aus welchem organischen Körper sollte sich Methan und Stickstoff bilden? Wo sich vegetabilische Reste im Boden finden, fehlt es nie an Humussubstanzen und man kann nun glauben, dass ihre Bildung mit der Methanentwicklung im Zusammenhang stehe.

¹⁾ Report of the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. Narrative Vol. I and part S. 987.

Füllt man einen sorgfältig gereinigten Glaskolben mit Schlamm, der vegetabilische Reste enthält, giesst destillirtes Wasser hinzu oder eine Portion von dem Wasser, aus dem man den Schlamm entnommen hat, zieht den Hals des Kolben zu einer feinen Röhre aus, biegt diese S-förmig, bringt das offene Ende unter Quecksilber und fängt das sich entwickelnde Gas in übergestülpten, mit Quecksilber gefüllten Absorptionsröhren auf, so erhält man Gasmischungen, welche ganz anders zusammengesetzt sind, als die im Freien aus dem Boden aufgefangenen Gase. Es zeigt sich in ihnen neben Sumpfgas ein bedeutendes Volumen CO_2 und der Stickstoff verschwindet in den weiterhin sich entwickelnden Gasportionen bald vollständig. Es wird nur CO_2 , CH_4 und etwas Wasserstoff frei und diese Entwicklung kann monate- selbst jahrelang andauern, in ihrer Geschwindigkeit, wie angegeben, wechselnd mit Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur, während die Volumenverhältnisse von CO_2 , CH_4 und H_2 nur geringe und im Wesentlichen den Absorptionscoefficienten dieser Gase für Wasser entsprechende Aenderungen mit der Temperatur erfahren. Im Freien fließt die Kohlensäure relativ schnell ab in das Wasser darüber einerseits wegen ihrer grossen Löslichkeit im Wasser, andererseits weil sie in seichterem Wasser schnell von Pflanzen verzehrt wird, so dass der CO_2 -Gehalt des Wassers an der Oberfläche des Schlammes stets niedrig gehalten wird. Ist die Temperatur des Bodens und des Wassers noch nicht hoch, wie es im Frühjahr der Fall ist, so überzieht sich die ganze Bodenoberfläche mit Diatomaceen, welche diese Oberfläche braun erscheinen lassen, im Lichte lebhaft CO_2 zerlegen und durch ihre Bewegungen die Diffusion befördern. Im Innern des Schlammes findet man nur leere Kieselschalen von ihnen. Im Sommer scheinen sie von andern niedern Pflanzen, Algen u. s. w. überwuchert zu werden.

Ueber den Stoff oder die Stoffe, welche im Boden unter Bildung von Methan und Kohlensäure zerlegt werden, geben Versuche mit Schlamm allein im Glaskolben keinen genügenden

Aufschluss, wenn auch die ausserordentlich grosse Verbreitung dieses Vorgangs beweist, dass es sich nur um ganz allgemein verbreitete Stoffe handeln kann. Es ist ferner ersichtlich, dass die Gasentwicklung nur durch Zersetzung von Körpern erfolgen kann, die in Wasser nahezu oder ganz unlöslich sind. Das Aufhören des Processes bei sehr niedriger Temperatur, Wiederbeginnen bei Erhöhung derselben, dauernde Beseitigung des Vorgangs durch Erhitzen über 60° , ebenso wie durch Zusatz antiseptischer Substanzen, müssen zu der Ueberzeugung führen, dass man es mit einem Gährungs Vorgang zu thun hat.

Durch eine Reihe von Versuchen, die zum Theil mehrere Jahre fortgeführt sind, ist es mir gelungen, diesen Gährungsprocess in seinen wesentlichsten Ursachen und Erscheinungen kennen zu lernen. Ihre Schilderung wird den Gegenstand einer zweiten Abhandlung bilden und in einer dritten Abhandlung werden dann die Einwirkungen zu beschreiben sein, welche dieser organische Auflösungs Vorgang auf das Leben der Organismen ausübt, sowie die Metamorphosen und Neubildungen von Gesteinsschichten und Erzgängen, die er langsam aber in grossartigem Massstabe vollzieht.