

Die Gewinnung und Verwendung der Erdgase.

Von PAUL DAMM.

(Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft zu Breslau, Juni 1921.)

(Eingeg. 1./2. 1922.)

In der Luft der Städte, des Waldes und auf dem Lande, selbst in den höchsten Gebirgsgegenden lassen sich Spuren von Erdgasen nachweisen¹⁾. Diese natürlichen, brennbaren und nicht brennbaren Gasausströmungen sind überreich in der Natur vorhanden, denn die spärlichen Gasblasen aus stehenden Gewässern, torfigen Böden und Mineralquellen, die schlagenden Wetter in den Steinkohlenrevieren, in Erdwachs- und auch Salzbergwerken, die Exhalationen der Vulkane und schließlich die meist in Begleitung des Erdöls auftretenden Gase gehören alle unter den Sammelbegriff „natürliche Gase“. Man kann diese kohlenwasserstoffhaltigen Gase ohne Zwang in drei große Klassen einteilen, und zwar

in Holzgase, zu denen die Sumpf- und Steinkohlengase gehören, in Mineralgase, also vorwiegend Vulkangase und in Erdgase, zu denen die Erdölgase zu rechnen sind.

Die Holzgase bestehen aus wechselnden Mengen Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, den Hauptanteil beanspruchen Methan und Stickstoff. Sie entstehen entweder durch Gärung der Holzsubstanz in Gegenwart von Bakterien unter Wasseraufnahme und Zerfall oder durch Inkohlung der Holzsubstanz.

Die organischen Bestandteile der Mineralgase, Acetylen, Methan usw. sind wohl meist durch Einwirkung glutflüssiger Massen auf organische Stoffe zurückzuführen. Ihrer Menge nach sind diese Gasvorkommen nur gering.

Den weitaus wichtigsten Teil der natürlichen Gase bilden die Erdgase, also jene Gase, die mit dem Erdöl und seinem Urmaterial in engstem Zusammenhang stehen. Über diese Gase soll hier berichtet werden. Ehe ich auf mein eigentliches Thema: „Die Gewinnung und Verwertung der Erdgase“ komme, sei kurz von ihrer Geschichte, ihrer Entstehung und ihrem Vorkommen die Rede.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Erdöls und der Erdgase war Jahrhunderte hindurch unbedeutend. Erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wurden die ungeheuren Reichtümer, die uns die Erde in diesen Stoffen darbietet, erkannt; die Produktion stieg im Sturm, und Milliarden wurden in neue Industrien angelegt, die heute Millionen Menschen beschäftigen und ernähren. Die industrielle Auswertung des Erdöls ist wie jene der Steinkohlen so hoch entwickelt, daß sie ihresgleichen sucht. Dabei ist es eigenartig, daß die Nebenprodukte, bei den Steinkohlen der Teer, bei dem Erdöl das Benzin und die Erdgase, die anfangs minderwertige, ja lästige Beigaben waren, heute vielfach in wirtschaftlicher Bedeutung die Urstoffe übersteigen, ja, daß man diese fast ausschließlich nach ihrer Ausbeute an Nebenprodukten bewertet.

Das Erdgas war bis in die jüngste Zeit hinein nur lästiges Nebenprodukt, und an eine Verwendung wurde nur da gedacht, wo es ohne viel Aufwand und Mühe als Brennstoff benutzt werden konnte. Sonst wurde es abgeleitet und nutzlos verbrannt. Wie in so vielen Fällen der Kulturgeschichte dürften auch die ersten Anfänge einer nutzbringenden Verwendung von brennbaren, natürlichen Gasausströmungen in Asien, und zwar in China, zu suchen sein. 1828 berichtet ein Missionar aus China, daß Erdgas von den Quellen in Bambusröhren an die Verwendungsstellen geleitet wurde und dort zur Beheizung von Salzpflanzen diente. Ebenfalls schon seit vielen Jahrhunderten waren brennbare Gasvorkommen in Persien, Indien und Rußland bekannt, die jedoch meist nur den Zwecken des religiösen Kultus dienten. Ich möchte hier nur die heiligen Feuer von Baku erwähnen. Von schon im Altertum bekannten europäischen Gasvorkommen ist wenig bekannt. Erst um 1650 wird aus England berichtet, daß dort eine Erdgasflamme zum Eierkochen und zur Bereitung von Rinderbraten verwendet wurde. Bezeichnend für die geringe Bedeutung, die allerorten der Gewinnung und Verwertung des Erdgases beigelegt wurde, ist eine Äußerung Kosmanns in Muspratts Handbuch der technischen Chemie aus dem Jahre 1893, in der es heißt: „Hinsichtlich ihrer Verwendung und der daran sich knüpfenden Bedeutung für die industrielle Verwertung ist das Vorkommen der Erdgase nur auf die Vereinigten Staaten von Nordamerika beschränkt geblieben und scheint selbst in diesen Bezirken von vorübergehender Bedeutung zu sein. Für die europäische Industrie hat das Auftreten der Naturgase nicht viel mehr als historischen Wert.“ Noch im Jahre 1901 wurde sogar von amerikanischer Seite der Meinung Ausdruck gegeben: „Das Zeitalter des Naturgases scheint in nicht ferner Zeit sein Ende erreichen zu wollen.“ Den Wert solcher Voraussagen werde ich später durch Zahlen deutlich vor Augen führen.

Das Erdöl und die Erdgase verdanken ihre Entstehung der Umwandlung tierischer, sowie pflanzlicher Fett-, Wachs-, Harz- und ähnlicher Stoffe sowie der Eiweißkörper. Die Engler-Höfersche Theorie

für die Bildung des Erdöls und der Erdgase aus diesen Stoffen ist kurz folgende: Die durch natürliche Verseifung entstandenen freien Fettsäuren und Alkohole spalten Kohlensäure, eventuell Kohlenoxyd und Wasser ab unter Zurücklassung hochmolekularer Kohlenwasserstoffreste, die ihrerseits wieder beim Übergang in Erdöl unter den erforderlichen Bedingungen die im heutigen Erdgas enthaltenen Bestandteile wie Methan und höhere Homologe, Olefine, ferner Kohlensäure, Kohlenoxyd usw. abgespalten haben. Eigenartig, aber einwandfrei festgestellt, ist das Vorkommen von Helium in den Erdgasen. Dies Vorkommen scheint in Beziehung zum Alter der Erdgase zu stehen und ist wahrscheinlich auf die Zerfallsprodukte benachbarter radiumhaltiger Gesteine zurückzuführen. Bekanntlich hat man Radium beinahe überall in einzelnen Gesteinsmassen, insbesondere in Ton nachgewiesen, und da nun gerade Erdöl und Erdgas meistens mit Ton in Berührung stehen und die Kohlenwasserstoffe nach Untersuchungen v. Traubenbergs einen großen Absorptionskoeffizienten für Emanation haben, so liegt die Annahme nahe, daß das Erdgas den Gehalt an Helium dem Radium benachbarter Gesteinsmassen verdankt.

Das Erdgas ist ein gewöhnlicher Begleiter des Erdöls, kann aber auch selbständig ohne Öl auftreten. Die Hauptvorkommen sind in Amerika, besonders in den Vereinigten Staaten, im russischen Erdölgebiet, in Galizien, Ungarn und Rumänien. Im Deutschen Reiche sind die Gasvorkommen leider nur gering. Pechelbronn in Elsaß-Lothringen und Neuenhammer bei Hamburg haben die einzigen einigermaßen ergiebigen Quellen.

Die Zusammensetzung der Erdgase ist ganz außerordentlich verschieden. Schon benachbarte Quellen geben häufig weit voneinander abweichende Resultate. Die Tabelle 1 zeigt uns die ungefähren Grenzen,

Tabelle 1.
Maximalgehalt in Gewichtsprozenten.

	CO ₂	CnH _{2n}	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	He
Europa außer Rußland	41,24	9,5	18	27,5	7,2	35,9 bis 99,6	21,29	52,9	0,014
Rußland	53,0	15,2	19,6	5,0	33,1	0,5 bis 96	25,4	80,1	—
Nordamerika . .	30,4	2,9	6,3	2,5	31	14,3 bis 99,5	35,6	82	1,3

in denen sich die Mengen der einzelnen Bestandteile des Erdgases bewegen. Wasserstoff, Olefine und Kohlenoxyd können als charakteristische Bestandteile des Erdgases nicht angesehen werden. In jeder Weise sicher festgestellte Hauptbestandteile der Erdgase sind nur die niedrigsten Glieder der Paraffinkohlenwasserstoffe, neben denen als fast niemals fehlende, jedoch meist nur in geringen Mengen vorkommende Bestandteile der Stickstoff, die Kohlensäure und der Sauerstoff zu nennen wären.

Die Tabelle 2 zeigt charakteristische Analysenzahlen für einzelne Erdölgebiete. Die Olefine fehlen in den amerikanischen Gasquellen

Tabelle 2.

	CO ₂	CnH _{2n}	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	He
Deutschland Pechelbronn									
Erdöl gas . .	3,6	4,8	1,9	3,45	—	77,3		8,95	—
Bohrloch 220	—	0,4	0,5	—	—	76,5		6,36	0,006
Galizien Tustanowice .	—	6,9	0,9	—	—	88,8		3,4	—
Rumänien Bucea	10,2	6,6	0,8	2,1	—	76,8		3,5	—
Rußland Balachany . .	33,3	2,9	1,4	—	—	57,3		5,1	—
Bibi Eibat . .	8,1	4,1	0,6	—	—	84,8		2,4	—
Nordamerika Californien . .	0,93	—	0,1	—	—	96,12		2,71	—
Kansas-Dexter .	—	—	0,2	—	—	14,8	0,5	82,70	1,8

fast völlig. Mit einiger Sicherheit sind sie nur in Rumänien, Galizien und Rußland nachgewiesen. Helium findet sich zur Hauptsache in den amerikanischen Gasquellen; neuerdings ist es aber auch im früheren österreichischen Erdölgebiet festgestellt worden. Um noch die Veränderlichkeit der Gaszusammensetzung ein und derselben Quelle zu zeigen, führe ich die Analysen des Gases von Neuenhammer an (Tab. 3).

¹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. 1, S. 713.

Tabelle 3.

	CO ₂	CnH _{2n}	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	He
Probe vom 1. Tag	0,3	2,1	1,5	—	—	91,5	—	4,6	—
nach Abdichtung	0,2	0,8	0,7	—	2,3	91,6	—	4,4	—
vom Dez. 1911	—	—	—	—	—	95,4	1,26	3,32	0,014
vom Juni 1913	—	—	0,2	—	—	94,4	1,5	3,9	—

Für die Gewinnung des Erdgases kommen hauptsächlich zwei Verfahren in Betracht, die den verschiedenen Vorkommen Rechnung tragen, und zwar dem Vorkommen des Erdgases zusammen mit Erdöl und dem Vorkommen des Erdgases für sich. In Rumänien und Rußland, wo das Erdöl meist durch Pumpen oder Löffelwerke gefördert wird, also unter nur geringem Druck steht, wird das Erdgas, falls es in nennenswerten Mengen vorkommt, einfach abgesaugt und der Verwendungsstelle zugeführt. Steht das Erdöl unter starkem Druck, so daß es selbsttätig an die Erdoberfläche gehoben wird, so werden Öl und Gas durch Ölscheider geleitet, und das Gas in Gasometern aufgefangen. So einfach diese Verfahren scheinen, so schwierig ist ihre Durchführung in der Praxis. Liegen die Druck- und Produktionsverhältnisse bei einem Bohrloch nicht ganz klar, so verzichtet man lieber auf die Gasgewinnung, und läßt es ungenutzt abströmen. Da die Druckverhältnisse in den Bohrlöchern sich oft ändern, kommtes häufig genug vor, daß die ganzen Anlagen plötzlich zerstört werden und überdies ausbrechendes Feuer unübersehbaren Schaden anrichtet. Gänzlich ausgeschlossen war die Gasgewinnung bisher bei den sogenannten Ölspringern. Diese Springer entstehen, wenn ein Bohrloch eine gasreiche Öllagerstätte erschließt. Sie erreichen eine Höhe bis zu 110 m und liefern häufig, besonders in der Bakuer Gegend, die Hauptmenge der Ölproduktion.

Einfacher gestaltet sich die Gewinnung des Erdgases, wenn es sich um reine Gasquellen handelt. Das Gas steht hier meist unter recht erheblichem Druck. Es wurden schon Drucke bis zu 100 Atmosphären beobachtet, doch ist er meist geringer. In vielen Fällen entspricht eine Bohrlochtiefe von 10 m einer Atmosphäre Druck. Die Bohrung auf Erdgas geschieht auf gleiche Weise wie beim Erdöl, nur daß man die Rohre etwas enger wählt und am oberen Ende Absperrvorrichtungen anbringt und hinter diesen im Bedarfsfalle noch Wasserabscheider. Die Technik der Erschließung solcher Gasreservoirs ist also verhältnismäßig einfach. Der Hauptwert ist auf eine genügende Abdichtung der Berührungsflächen zwischen Rohr und Gesteinsmassen zu legen, wenn man nicht Gefahr laufen will, daß viel Gas unbenutzt verloren geht. Da die Verbrauchsstellen des Gases von seinem Fundorte in größerer oder geringerer Entfernung liegen, muß das Gas durch besondere Leitungen zu ihnen geführt werden. Solche Leitungen sind nicht selten Hunderte von Kilometern lang. Der Transport des Gases erfolgt in ihnen etappenweise durch besondere Kompressoranlagen. Die Entfernung der Kompressorstation von den Brunnen kann je nach dem vorhandenen Quelldruck bis zu 50 km und darüber betragen. Die Rohrleitungen werden aus geschweißten Stahlrohren angefertigt und müssen mit Rücksicht auf den erhöhten Druck besonders sorgfältig hergestellt werden. Die Kompressorstationen komprimieren das mit geringem Überdruck anlangende Erdgas im allgemeinen auf etwa 25 Atmosphären, dieser Druck stellt also den Anfangsdruck aller Fernleitungen dar. Der Enddruck in der Rohrleitung ist sehr verschieden. Im allgemeinen beträgt er am Anfange des Versorgungsgebietes etwa 1½ Atmosphären. Die Gesamtlänge der amerikanischen Ferngasleitungen betrug 1910 etwa 45000 km. Sie hat sich seitdem um das Mehrfache erhöht. Die Gasproduktion der einzelnen Quellen schwankt in den weitesten Grenzen und hängt im allgemeinen nicht nur von der Tiefe der Bohrung, sondern in erster Linie von der Ausdehnung und Mächtigkeit des Gaslagers, von der Porosität der Schichten und von den besonderen Lagerungsverhältnissen des Gases ab. Es sind Quellen bis zu einer Tagesproduktion von 1 Mill. cbm und darüber bekannt. Die Dauer der Gasproduktion, die außer den beiden natürlichen Faktoren, Lagerdruck und Größe des Gasvorrats, vor allem auch mit der rationalen Handhabung der Quelle und Vermeidung jeder Verschwendung aufs engste verknüpft ist, ist gleichfalls sehr verschieden. Allgemein gültige Regelmäßigkeiten lassen sich kaum erkennen. Im amerikanischen Gasgebiet gibt es Brunnen, die schon seit Jahren fast gleichbleibende Mengen Gas liefern, andere Brunnen mit anfänglich sehr hohem Druck und großer Produktion versiegen schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit. Die Produktion von Naturgas in den Hauptgewinnungsgebieten ergibt sich aus der Tabelle 4. In dieser Tabelle sind nur die Mengen angegeben, die

Tabelle 4.

	1910	1912	1914	1916	1917	1919
Amerika, Ver. Staaten.						
Mill. cbm			16 548	21 084	22 260	17 864
Wert in Millionen Dollar . . .	70,8	84,6	94,1	120,2	142,1	159,7
Canada Mill. cbm	196	336	392	504	560	—
Italien " "	8,8	6,8	5,9	—	—	—
Ungarn " "	—	—	—	39	—	—
Galizien " "	—	—	—	—	—	300
Rußland " "	87,7	—	—	—	—	—

wirklich gewonnen worden sind; die nutzlos in die Luft gehenden Mengen sind noch erheblich größer. Allein für Amerika, wo die Erdgasgewinnung auf der höchsten Stufe steht, hat man berechnet, daß die Menge des verlorenen Erdgases größer ist als die gesamte Steinkohlengasproduktion. Die gewaltigen Dimensionen der nordamerikanischen Erdgasindustrie können durch einen Vergleich mit den entsprechenden Verhältnissen der Steinkohlengasindustrie besonders anschaulich gemacht werden. Im Jahre 1909 betrug in Großbritannien bei einer Einwohnerzahl von rund 45 Millionen die Gas-erzeugung ungefähr 5½ Milliarden Kubikmeter. In Deutschland mit einer Einwohnerzahl von über 60 Millionen, wobei mehr als 30 Millionen Menschen in Orten mit Gasversorgung leben, werden jährlich etwa 2½ Milliarden Kubikmeter Gas erzeugt, die bei einem Durchschnittspreis von 13 Pfennig pro Kubikmeter einen Wert von 325 Millionen Mark darstellen, also nahezu denselben Wert wie die 15,9 Milliarden Kubikmeter, die im Jahre 1909 in Nordamerika gewonnen wurden. Noch anschaulicher kann man sich von der amerikanischen Gasförderung im Jahre 1919 eine Vorstellung machen, wenn man berechnet, daß einer der größten Gasbehälter in Europa, der 250000 cbm fassende Gasbehälter für Steinkohlengas in Wien-Brigittenau 71450 mal im Jahre gefüllt werden müßte, also fast 200 mal täglich.

In Deutschland sind die Erdgasmengen nur gering. Die elsass-lothringischen Erdöl- und Erdgasquellen sind uns vorläufig durch den Friedensvertrag genommen. Das bedeutendste Erdgasvorkommen ist das von Neuenhammer. Bei Bohrungen für die Hamburger Wasserversorgung erfolgte im November 1910 aus 247 m Tiefe ein mächtiger Gasausbruch. Das Gas entwich mit donnerndem Getöse aus der Sonde und entzündete sich an einem der nächsten Tage. Erst nach mehrwöchentlicher angestrengter Tätigkeit gelang es, das Feuer zu löschen. Die Öffnung der Sonde wurde mit einem Eisenkasten umgeben und mit Blei ausgegossen. Auch dieser Verschuß hielt nicht dicht und im Mai 1911 wurde durch Blitzschlag die Quelle abermals entzündet. Erst jetzt wurde die Bohrung mit einer Sperrvorrichtung versehen, die gestattete, das Loch dicht abzuschließen. Der Gasdruck betrug anfangs 27—28 Atmosphären. Die Tagesproduktion der Quelle betrug zur Zeit der Erschließung 18000 cbm (nach anderen Berichten 500 000). Das Gas wurde dem Hamburger Steinkohlengas zugesetzt und half während des Krieges der Hamburger Gasversorgung über schwierige Zeiten hinweg. Der Gasdruck sank im Laufe der Zeiten schnell und betrug 1918 nur noch 0,7 Atmosphären. Um diese Zeit ging man daran, neue Gasquellen anzuschließen. Etwa 10 m von der alten Quelle entfernt und bei etwa 280 m Tiefe erreichte die neue Bohrstelle die gasführende Schicht. Der Gasdruck der Quelle betrug 9,6 Atmosphären, ist aber bereits auf 6 Atmosphären heruntergesunken. Die beiden Quellen liefern jetzt täglich zusammen über 100000 cbm Erdgas, was einem Kohlenverbrauch von ungefähr 54000 t auf das Jahr berechnet gleichkommt, also die Kohlenversorgung Hamburgs bedeutend erleichtert.

Die älteste und verbreitetste Art der Verwendung des Erdgases ist die durch Verbrennung, also die Nutzbarmachung der in den Kohlenwasserstoffen des Erdgases enthaltenen Energie zur Erzeugung von Licht, Wärme und Kraft im Haushalt, in der Technik und in der Industrie. Von der in den Vereinigten Staaten produzierten Gasmenge wurden rund zwei Drittel für die Industrie und ein Drittel für den Hausbrand verwendet. Etwa 7000 Fabriken und Werkstätten und 800000 Wohnhäuser werden mit Erdgas versorgt. Der Gaspreis betrug 1912 für die Industrie durchschnittlich 1,3 Pfennig pro Kubikmeter und für häusliche Zwecke 4 Pfennig, zur selben Zeit kostete in Deutschland das Steinkohlengas durchschnittlich 13 Pfennig. Heute geht das Bestreben der Regierung in allen Erdgasgebieten dahin, das Gas in möglichst weitem Umfange für den Hausbrand zu verwenden, da die Industrie die Möglichkeit besitzt, sich durch Ent- oder Vergasung von Kohlen in rationeller Weise genügend Gasmenge zu verschaffen, während durch die Verwendung von Steinkohlen im Hausbrand große Werte verloren gehen. Auch in den europäischen Erdgasgebieten wird in der neuesten Zeit der Verwendung für häusliche Zwecke die größte Aufmerksamkeit geschenkt. In Ungarn stellte sich der Preis für Heizung einer 5-Zimmerwohnung im Winter 1919 auf 480 Kronen, eine Summe, die kaum genügt, um heute bei uns die Kohlenmenge zu beschaffen, die zum Warmhalten eines einzigen Zimmers notwendig ist.

Die größten Mengen des für industrielle Zwecke verwendeten Erdgases werden in Amerika in der Eisen- und Stahlindustrie verbraucht. Dort dient es zur Beheizung der Siemens-Martinöfen, Glüh- und Wärmeöfen und zahlreichen sonstigen Feuerungen. Vor dem Kriege wurden in den Carnegie-Stahlwerken 64 Martinöfen von je 70 Tonnen Einsatz mit Erdgas geheizt, und zwar wurden pro Tonne Stahl 160 cbm Gas verbraucht. Der Selbstkostenpreis eines Kubikmeters Erdgas betrug 0,45 Pfennig. Die Brennstoffkosten einer Tonne Stahl somit 72 Pfennig gegenüber 7—8 M durchschnittlicher Brennstoffkosten des ungarischen Stahls. Wegen der großen Reinheit seiner Flamme und der Ruß- und Staubbefreiheit ist die Verwendung des Erdgases in den verschiedenen Feuerungen der Glas- und keramischen Industrie von besonderer Bedeutung.

Außerordentlich wirtschaftlich ist die Verwendung des Erdgases zur Kräfteerzeugung in Gasmotoren. Nach amerikanischen Feststellungen beträgt der stündliche Gasverbrauch zur Erzeugung einer Pferdestärke bei Verwendung in einem Gasmotor größter Type etwa 0,25 cbm gegenüber etwa 3,7 cbm in einer gewöhnlichen Dampfmaschine. Das Erdgas ist also zur Kräfteerzeugung in einer Gasmaschine etwa gegen

deutschen Tagespresse Nachrichten auf, daß die Amerikaner die Absicht hätten, Helium an Stelle von Wasserstoff zur Füllung von Luftschiffen zu verwenden. Diese Nachricht wurde allgemein als unglaublich bezeichnet, da Helium als ein sehr seltenes Element bekannt ist, dessen Gewinnung in größeren Mengen bisher nicht möglich gewesen war. Noch heute umhüllen die Amerikaner alles was mit diesen Fragen zusammenhängt mit einem dichten Schleier des Geheimnisses; immerhin ist im letzten Jahre einiges über die Gewinnung dieses seltenen Gases bekannt geworden. Die für die Heliumgewinnung in Betracht kommenden amerikanischen Gase haben einen Heliumgehalt von 0,3–1,8%. Die Analysen dieser Gase zeigen, daß Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und Wasserstoff in ihnen gar nicht oder nur spurensweise vorkommen, Methan und Stickstoff bilden die Hauptbestandteile und zwar 14–98% Methan und 1–83% Stickstoff.

Sdpkt.	Sdpkt.	Sdpkt.
Propan—45	Methan—164	
Äthan—93	Sauerstoff—183	
Kohlensäure—78	Kohlenoxyd—190	
	Stickstoff—196	
		Wasserstoff—253
		Helium—268

Ehe ich zur Beschreibung der für die Heliumgewinnung in Betracht kommenden Verfahren übergehe, wird der Leser gebeten, einen Blick auf die Tabelle zu werfen, die einen Überblick über die Siedetemperaturen der zu trennenden Gase gibt. Man sieht aus der Tabelle deutlich die drei aus den Siedepunkten sich ergebenden Gruppen. Die erste Gruppe wird, abgesehen von der Kohlensäure, die in Absorptionstürmen aufgefangen wird, bei der Gasolgewinnung entfernt und verwertet. In der zweiten Gruppe handelt es sich vornehmlich um die Entfernung des Methans und Stickstoffs. Wasserstoff und Helium der dritten Gruppe bleiben schließlich übrig.

Für die Gewinnung des Heliums kommen drei Verfahren in Betracht, die ich kurz schildern will. Die Skizzen sind einer Arbeit Frederick G. Cottrells über „Die technische Gewinnung von Helium“ im „Chemical and Metallurgical Engineering“ entnommen.

dieser Entspannungsmotor praktisch verwendbar war. Ein Teil des durch A einströmenden, schwach komprimierten Gases tritt durch E in den Entspannungsmotor, wird hier auf tiefe Temperatur abgekühlt und, wie in der Skizze angedeutet, in einer Spirale um beide Schenkel des U-Rohres herumgeführt. Durch Wärmeaustausch des verdichteten Gases in A mit dem entspannten Gas in der Spirale tritt bei B teilweise Verflüssigung ein. Nach der Verflüssigung wird bei B entspannt, so daß die eigene Verdampfung noch weitere Abkühlung bewirkt. Die Fraktionierung des verflüssigten Gases erfolgt in gleicher Weise wie beim Linde-Verfahren.

Das Jefferies-Norton-Verfahren unterscheidet sich in drei wichtigen Punkten vom Claude-Verfahren. 1. Es verwendet mehrere Entspannungsmotoren (in der Fig. 3AE, BE, CE), die jeder für ein anderes Temperaturintervall wirken. Die Anzahl dieser Temperaturstufen hängt von der Größe der insgesamt zu durchlaufenden Temperaturreihe und von dem angewendeten Anfangsdruck ab. 2. Der Druck des Gases am Ausgang des U-Rohres ist nur wenig geringer als beim Eintritt, dadurch wird eine wirksame Kontrolle des Gasstromes ermöglicht. 3. Die Entspannungsmotoren wirken auf die Gase nach der Verflüssigung und Destillation ein, so daß die gesamte Gasmenge dem Prozeß unterliegt.

Nach den beiden letzten Verfahren wird zurzeit in den Vereinigten Staaten die größte Menge Heliumgas gewonnen. Als der Waffenstillstand abgeschlossen wurde, lag die erste Schiffsladung komprimierten Heliumgases in Amerika zum Transport bereit. Es handelte sich um etwa 4000 cbm 93%iges Heliumgas im Werte von 250000000 Dollar. Die gesamte Heliumerzeugung in den Vereinigten Staaten betrug 1918 16200 cbm 92%iges Gas. Eine neue Anlage soll allein täglich 2500 cbm 90%iges Heliumgas liefern. Der Preis des Heliums stellte sich 1919 noch auf 61000 Dollar für 1 cbm, während er heute nur noch 3½ Dollar betragen soll. Wie weit die genannten Zahlen zutreffend sind, ist schwer zu sagen, da sie auf amerikanischen Nachrichten beruhen.

Die Hauptverwendung von Helium bietet sich in der Luftschiff-

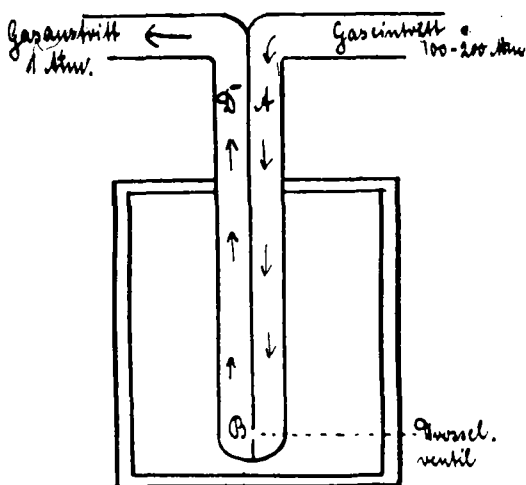


Fig. 2.

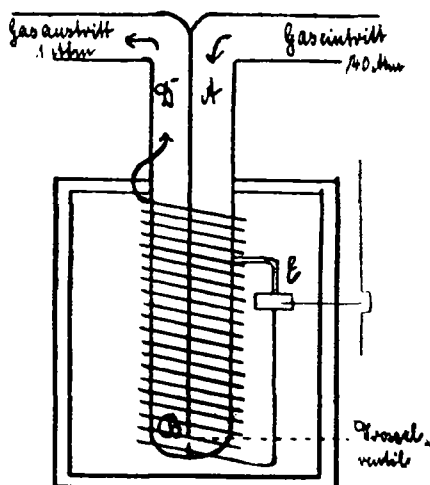


Fig. 3.

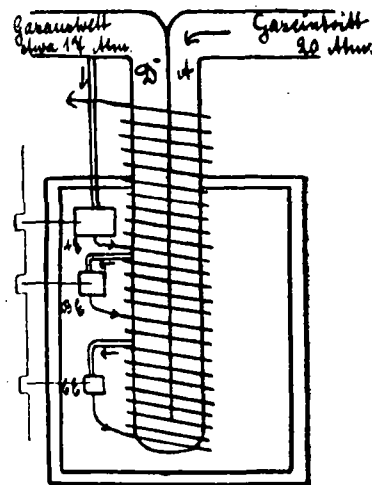


Fig. 4.

Die Arbeitsweise des Linde-Verfahrens zeigt die Fig. 2. Das auf 100–200 Atmosphären komprimierte Erdgas tritt bei A in den einen Schenkel des U-Rohres ein und wird bei B durch ein Drosselventil entspannt. Durch diese Freiausströmung kühlt sich das Gas stark ab und beim Aufsteigen durch den Schenkel D des U-Rohres kühlt es das durch A im Gegenstrom eintretende verdichtete Gas ab, bis die Temperatur schließlich so weit gefallen ist, daß bei D Verflüssigung eintritt. Um die Bestandteile dieser Flüssigkeit voneinander zu trennen, ist der Schenkel D des U-Rohres als Destillierkolonne eingerichtet. Sie wirkt in ähnlicher Weise wie die Kolonnen, die man zur fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten benutzt.

Der Hauptvorteil des Linde-Verfahrens liegt in seiner Einfachheit und der Freiheit der Apparatur von allen beweglichen Teilen. Deshalb wurde es auch zuerst in den Laboratorien und Fabriken zur Gewinnung des Heliumgases benutzt.

Im März 1917 wurde auf diesem Wege zunächst 28%iges und im April 50%iges Heliumgas in nur sehr kleinen Mengen gewonnen. Aber Menge und Reinheit nahmen schnell zu, bis im Oktober 1917 die Höchstleistung mit durchschnittlich täglich 140 cbm 70%igem Heliumgas erreicht wurde. Durch weitere Reinigung wurde dieses Gas auf 92–93% Helium gebracht.

Das Claudesche Verfahren (Fig. 3) arbeitet mit Drucken von nur 30–40 Atmosphären. Die Abkühlung, die durch einfache Entspannung dieses Gases bewirkt wird, ist so gering, daß das Arbeiten nach dem Linde-Verfahren ausgeschlossen ist. Durch Einschalten eines sogenannten Entspannungsmotors, in dem die Gase bei der Entspannung Arbeit leisten müssen, gelang es Claude, auch bei schwach komprimierten Gasen eine Abkühlung zu bewirken, die zur Verflüssigung genügt. Es würde zu weit führen, wollte ich hier auf alle Schwierigkeiten eingehen, die überwunden werden mußten, ehe

fabrt. Der Unterschied in der Auftriebskraft zwischen Wasserstoff und Helium ist nur gering, demgegenüber aber hat das Helium den großen Vorzug, daß es unentzündlich ist. Hauptsächlich können also jene Sicherheitsmaßnahmen für die Konstruktion der Luftschiffe weggelassen werden, welche man bisher bei Wasserstoff wegen der Feuergefährlichkeit notwendigerweise treffen mußte, und die die Fahrtgeschwindigkeit erheblich herabsetzen. Namentlich war es bisher aus diesem Grunde nicht möglich, die Motoren innerhalb der Schiffshülle unterzubringen.

Zum Schluß noch einiges über die Verwendung des Erdgases in der chemischen Industrie. Man hat verschiedentlich versucht, das in der Natur vorkommende Methan für die chemische Industrie nutzbar zu machen und daraus weitere wertvolle Produkte aufzubauen. Dadurch würde den Erdgasen als Ausgangsstoffen der chemischen Industrie eine große Bedeutung zufallen. Wegen der großen Reaktionsträgheit des Methans sind jedoch bisher die zahlreich unternommenen Versuche von keinem besonderen Erfolge gewesen.

Durch Oxydation versuchte man aus Methan Formaldehyd zu gewinnen. Von den patentierten Verfahren, die aber soweit mir bekannt, eine technische Verwendung nicht gefunden haben, seien die erwähnt, welche Formaldehyd durch Überleiten von Methansauerstoff oder Methanluftgemischen über verschiedene Kontaksubstanz wie erhitzter Ruß, Eichenrinde usw. bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erhalten wollen.

Eine zweite Gruppe von Verfahren sucht das Methan durch seine Chlorierungsprodukte, Chlormethyl, Methylchlorid, Chloroform sowie Tetrachlorkohlenstoff nutzbar zu machen, von denen ein jedes seine besondere Bedeutung hat; als Lösungsmittel findet in der chemischen Industrie neuerlich besonders der Tetrachlorkohlenstoff eine ausgedehnte Verwendung. Die Reaktion zwischen Methan und Chlor tritt ein, wenn man die beiden Gase bei möglichst niedriger Temperatur

in Anwesenheit von Knochenkohle aufeinander einwirken läßt. Bei neueren Versuchen benutzt man zur Einleitung der Reaktion die Energie von kurzwelligen Strahlen. Man läßt dabei die Sonnenstrahlen zuerst durch gewöhnliches Glas, dann durch Uviolglas und zuletzt durch Quarzglas auf das Gasgemisch einwirken. Auch die stillen elektrischen Entladungen sind angewendet worden. Wie weit diese Verfahren industriell ausgenutzt werden, kann ich nicht sagen.

Als während des Krieges die Beschaffung des Acetons, des Ausgangsmaterials für den synthetischen Kautschuk, Schwierigkeiten bereitete, versuchten Hofmann und Deichsel in Elberfeld durch Einwirkung von Phosgen auf Methan zum Acetylchlorid oder zum Aceton zu gelangen. Die Versuche verliefen leider ergebnislos, obgleich sich in der Literatur eine Angabe Berthelots findet, der durch Einwirkung dieser beiden Gase aufeinander Acetylchlorid erhalten haben will.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind die Erdgasvorkommen in Deutschland nur sehr gering, aber unsere Industrie war vor dem Kriege in großem Umfange an der Erdöl- und damit auch an der Erdgasproduktion, vor allem in Galizien und Rumänien beteiligt. Durch den Friedensvertrag haben wir Elsaß-Lothringen mit seinen reichen und mannigfachen Naturschätzen verloren, unsere großzügig organisierten Industrieunternehmen im Auslande sind uns genommen. Dadurch ist das wirtschaftliche Interesse an diesem Naturstoff für uns von ganz untergeordneter Bedeutung geworden. Trotzdem sollten wir es uns nicht verdrießen lassen, den Erdgasen auch fernerhin unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden und an den Problemen mitzuarbeiten, die sich mit der chemischen Auswertung des Methans und seiner nächsten Homologen befassen.

[A. 34.]

Über die Salpetersäureester der Stärke.

Von H. KESSELER und R. RÖHM.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

(Eingeg. 17./2. 1922.)

Die Literatur über die Salpetersäureester der Stärke ist weit verstreut. Ich war im Verlauf experimenteller Arbeiten genötigt, mich damit zu beschäftigen, und ich glaube manchem auf diesem Gebiete tätigen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich im nachfolgenden eine kritische Übersicht über das gebe, was bisher auf diesem Gebiete veröffentlicht wurde. Über meine eigene Experimentaluntersuchung soll demnächst berichtet werden.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das unterschiedliche Verhalten von konzentrierter und verdünnter Salpetersäure anorganischen wie organischen Substanzen gegenüber erhielt Braconnot¹⁾ 1832 durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Kartoffelmehl, Sägespähne, Baumwolle, Leinwand, Gummi-Traganth und Gummiarabikum neue Körper, die er auf Grund ihres ähnlichen Verhaltens für identisch ansah.

Da bei seinen Versuchen die Ausbeute zufällig mit dem Gewicht der angewandten Menge Ausgangssubstanz übereinstimmte, und keine Gewichtszunahme eingetreten war, da ferner der neue Körper ohne Einwirkung auf Indigo in schwefelsaurer Lösung blieb und auch mit Eisen-2-sulfat die charakteristische Salpetersäurereaktion nicht zeigte, erschien ihm das Vorhandensein von Salpetersäure darin unwahrscheinlich. Doch hielt er mit einer klaren Stellungnahme vorsichtigerweise zurück. Er sagte wörtlich: „ich fand es schwierig, die neue Materie auf eine angemessene Weise zu bezeichnen, da sie aber mit der Holzfaser Ähnlichkeit zu haben schien, so möchte der Name Xyloidin (ξύλον Holz, εἶδος ähnlich) passend sein“.

Zur näheren Charakteristik der hergestellten Produkte macht er noch verschiedene Angaben über ihr Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure, konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Ammoniak, Kaliumcarbonat und Alkohol und beobachtet auch schon die leichte Entflammbarkeit des neuen Körpers, der beim Erhitzen in dem Augenblicke verpufft, wo er zu schmelzen beginnt, ohne dabei einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen.

Die eigenartigen einander widersprechenden Angaben Braconnots²⁾ l. c. veranlaßten Liebig³⁾ zu einer Nachprüfung der Braconnotschen Versuche, deren Resultate er der Übersetzung von Braconnots Arbeit in den Annalen der Pharmazie anfügt. Er weist durch eine Reihe einfacher Versuche einwandfrei nach, daß in der Tat die Salpetersäure ein wesentlicher Bestandteil des neuen Körpers ist.

Angeregt durch die Versuche Braconnots untersuchte Pelouze⁴⁾ die Umstände, unter welchen die Bildung der Substanz erfolgt, näher und gibt ihre Zusammensetzung zu $C_6H_7O_4 \cdot NO_3$ (alte Formel $C_{12}H_{10}O_8NO_3$) an. Er nimmt an, daß Xyloidin z. B. aus Stärke und Salpetersäure entsteht, indem ein „Atom“ Wasser durch ein „Atom“ Salpetersäure ersetzt wird. Er beobachtet im Gegensatz zu Braconnot auch eine dieser Umsetzung entsprechende Gewichtszunahme der Stärke, wenn sie unmittelbar nach dem Lösen in Salpetersäure mit Wasser ausgefällt wird. Überläßt man dagegen die Lösung von Stärke in Salpetersäure selbst, so verringert sich die Ausbeute, bis man nach zwei Tagen mit Wasser keinen Niederschlag mehr erhält. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt dann eine zerfließliche weiße Masse, eine stickstofffreie Säure, die einige Ähnlichkeit mit der Zuckersäure hat und in der Kälte langsam in Oxalsäure übergeht. Diese letzteren

Angaben konnten von Béchamp und einer Reihe anderer Forscher bestätigt werden. Auch Pelouze weist auf die leichte Entzündbarkeit und lebhaft Verbrennung der Substanz hin, die ihm von Wert für den Gebrauch in der Sprengstofftechnik zu sein scheint.

Gab Pelouze neben einer einfachen Erklärung für die Bildung des Xyloidins diesem eine Formel, so erhartete er aber seine Behauptungen keineswegs durch irgendwelche analytischen Daten. Es ist das Verdienst des Niederländers Buys-Ballot⁵⁾, diesen Mangel abgestellt zu haben. Er machte dabei die interessante Beobachtung, daß das auf oben beschriebene Weise aus Kartoffelmehl hergestellte Produkt aus zwei, wenn nicht mehr verschiedenen Stoffen besteht, also kein einheitlicher Körper ist. Er stützt diese Behauptung auf die Tatsache, daß in verdünnter Kalilauge nur ein Teil des Xyloidins mit bräunlicher Farbe in Lösung geht, während ein anderer Teil selbst in einem großen Überschuß Kalilauge nach zwei Tagen noch vollkommen ungelöst blieb.

Berl und Smith⁶⁾ haben die Einwirkung von Kalilauge auf Xyloidin und besonders das dabei entstehende harzähnliche Produkt näher untersucht, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure erhält Buys-Ballot einen weißen flockigen Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers sowie die des in Kalilauge unlöslichen Rückstandes ergaben Werte, die um ein Geringes voneinander abweichen, auf Grund deren Buys-Ballot für das nicht einheitliche Xyloidin die rationelle Formel $C_{10}H_{13}O_{12}NO_4$ aufstellt.

In seinem Lehrbuche⁷⁾ erwähnt Gerhardt die beiden Individuen, aus denen nach Buys-Ballot das Xyloidin besteht und kombiniert dafür in Übereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Typentheorie die beiden Formeln $C_{12}H_{19}O_{10}X$ und $C_{12}H_{19}O_{10}X_2$ ($X = NO_2$), von denen ein Gemenge mit bestimmter Zusammensetzung die von Buys-Ballot aufgestellte Gesamtformel ergibt.

Inzwischen war der Glaube an die Identität der aus Stärke und Cellulose durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Körper wankend geworden. Pelouze⁸⁾ äußerte sich 1846 bereits dahin, daß die Xyloidine Braconnots und die von ihm durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose erhaltenen Produkte nicht identisch seien, obgleich große Analogie in ihrer Zusammensetzung wie in ihren Eigenschaften besteht. Diese Auffassung setzte sich schnell durch, als die epochemachenden Arbeiten Schönbeins⁹⁾ bekannt wurden, dem unabhängig von den französischen Forschern, die Darstellung von Schießbaumwolle durch Einwirkung eines Salpetersäure-, Schwefelsäuregemisches auf Baumwollcellulose gelang. Nunmehr bezeichnete man mit Xyloidin nur noch das aus Stärke erhaltene Produkt, während die aus Cellulose erhaltenen Produkte Pyroxyline und Colloxyline genannt wurden.

Versuche Béchamps¹⁰⁾, durch Regeneration des Ausgangsmaterials aus dem Xyloidin den positiven Beweis für die Verschiedenheit des Xyloidins und Pyroxyline zu erbringen, gelangen mit der Einschränkung, daß das aus Xyloidin zurückerbaltene Produkt im Gegensatz zur nativen Stärke in Wasser löslich war. Er vermochte aber zu zeigen, daß sich aus der nativen Stärke auf anderem Wege direkt eine in Wasser lösliche Modifikation von gleichem optischen Drehungsvermögen wie das regenerierte Produkt erhalten läßt. Umgekehrt konnte Reichardt¹¹⁾ später, gelegentlich seiner Untersuchung über die Einwirkung oxydierender Körper auf lösliche Stärke, diese letztere wieder unter dem Einfluß von rauchender Salpetersäure in eine (lösliche) Mononitrostärke überführen, die sich von den entsprechenden Produkten Béchamps nur durch ihre Löslichkeit in siedendem Äther unterscheidet.

Die Kenntnis über das Xyloidin erfuhr eine wesentliche Bereicherung durch die im Jahre 1862 veröffentlichten beachtenswerten Arbeiten Béchamps¹²⁾. Er wies nach, daß das Xyloidin Braconnots aus zwei Modifikationen besteht, einer löslichen und einer unlöslichen, deren Bildung von dem Mengenverhältnis von Stärke zu Salpetersäure abhängig ist. Bei einer Temperaturerhöhung auf 34° R ließ sich ein Xyloidin herstellen, das auch in Alkohol löslich war. Wurde aus der Lösung von Stärke in Salpetersäure das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure anstatt mit Wasser ausgefällt, so erhielt er ein an Stickstoff reicheres Xyloidin, dem er die Formel einer Dinitrostärke $C_6H_5O_8(NO_2)_2$ zuschrieb.

Auch dieses Produkt erwies sich als nicht einheitlich. Er konnte es mit Alkohol in zwei Isomere zerlegen, die sich aber beide schon nach wenigen Tagen unter Entwicklung nitroser Gase zersetzten, im Gegensatz zu dem ohne Schwefelsäure erhaltenen Produkt, das sich als sehr beständig erwies.

Er macht ferner bemerkenswerte Angaben über die verschiedenen Einflüsse, die eine Rolle beim Nitrierungsvorgang spielen. Durch eingehende polarimetrische Studien kommt er zu der Einsicht, daß die Intensität des optischen Drehungsvermögens des Xyloidins mit steigendem Stickstoffgehalte abnimmt.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen spricht er die Xyloidine wie bereits einige Jahre früher die Pyroxyline¹³⁾ als Nitrate an; dem Bildungsvorgange liegt also eine Veresterung, keine Nitrierung zugrunde. Er zeigt, daß sich die Salpetersäure schon in der Kälte aus den

⁴⁾ A. 45, 47 [1843].

⁵⁾ Zürich, Dissertation 1908.

⁶⁾ Précis de chimie organique 1845, Bd. 2, 225.

⁷⁾ C. r. 24, 5.

⁸⁾ Phil. Mag. 3 (31), S. 7.

⁹⁾ A. ch. (3) 48, 458.

¹⁰⁾ B. 8, 1020.

¹¹⁾ A. ch. (3) 64, 311.

¹²⁾ J. pr. 68, 51 [1856].

¹⁾ A. ch. 2. série, 52 u. 92 [1832].

²⁾ A. 7, 280 [1833].

³⁾ A. 29, 28 [1839].