

## 121. Ernst Erdmann: Über heliumhaltige Gase der deutschen Kalilager.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie in Halle a. S.]  
(Eingeg. am 26. Februar 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In einem Stollen von Schacht VI<sup>1)</sup> des Herzogl. Anhaltischen Salzwerks Leopoldshall entströmen dem Carnallit — 450 m unter Tage — seit 4½ Jahren brennbare Gase, welche am 8. August 1904 durch Sprengschuß entfesselt wurden. Anfangs brannte eine meterlange Flamme aus dem Sprengloche heraus, und nur sehr allmählich hat der Druck nachgelassen, nachdem viele Tausend Kubikmeter der entzündeten Gase ausgeströmt und verbrannt sind<sup>2)</sup>.

Auf Anregung von H. Precht in Neustaßfurt habe ich die Gase untersucht. Ich fand als Durchschnitt von 8 Analysen folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff . . . . .	83.6 Volum-Proz.
Methan . . . . .	4.4 »
Gasrest . . . . .	12.0 »

Daß der kohlenstoffhaltige Bestandteil tatsächlich aus reinem Methan besteht, wurde durch Kondensation mit flüssiger Luft an Ort und Stelle bewiesen. Der Siedepunkt des zu einer Flüssigkeit kondensierbaren, mit schwach leuchtender Flamme brennbaren Gases wurde mittels eines Pentan-Thermometers zu  $-155^{\circ}$  (korr.) bestimmt. Methan siedet nach Ladenburg und Krügel bei  $-152.5^{\circ}$ . Durch besondere Prüfungen wurde die Abwesenheit folgender Gase festgestellt: Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd (durch spektroskopische Prüfung einer mit dem ausströmenden Gas geschüttelten, verdünnten Blutlösung), Äthylen, Acetylen (die Gase wurden 10 Minuten lang durch eine mit Hydroxylamin entfärbte Kupfersulfatlösung geleitet, ohne daß ein Niederschlag entstand).

Den Gasrest, welcher nach dem Gang der gewöhnlichen, mit Hempels Apparaten ausgeführten Gasanalyse zurückbleibt, habe ich auf Edelgase untersucht und darin erhebliche Mengen von Helium neben etwas Neon gefunden. Die Isolierung dieser Edelgase erfolgte

<sup>1)</sup> Unfern Station Güsten gelegen.

<sup>2)</sup> Ausführlichere Mitteilungen über diese Gasemanationen und ihre Untersuchung werde ich demnächst in der Zeitschrift »Kali« veröffentlichen.

nach der von Dewar<sup>1)</sup> angegebenen, von Valentiner und Schmidt<sup>2)</sup> weiter ausgearbeiteten Methode. 600 ccm des natürlichen Gases wurden in der Weise vorbereitet, daß der vorhandene Wasserstoff nebst Methan unter Zusatz der nötigen Menge von reinem Sauerstoff verbrannt, die entstandene Kohlensäure absorbiert und das durch diese Operationen auf etwa  $\frac{1}{5}$  des ursprünglichen Volumens reduzierte Gas durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde. Der Gasrest wurde nunmehr 2 Stunden lang mit einer reichlichen Menge ausgeglühter, in evakuiertem Glasrohr eingeschlossener Holzkohle (aus Kokosnußschale) in Berührung gebracht und die Kohle während dieser Zeit mit flüssiger Luft gekühlt. Dann wurde das unabsorbiert gebliebene Gas mit einer Töplerschen Quecksilberpumpe in 2 Fraktionen abgepumpt und gemessen. Es betrug im Ganzen 1 ccm. Die beiden Gasproben wurden in zwei sorgfältig evakuierte Plücker-Rohre mit Aluminium-Zylinderelektroden eingeschlossen.

Beim Durchgang der elektrischen Entladung zeigt Fraktion 1 ein brillantes Heliumspektrum, dessen 7 Hauptlinien in vollem Glanze strahlen. Untergeordnet macht sich Neon bemerkbar, falls das Spektroskop nicht auf die Capillare des Plücker-Rohres gerichtet wird, sondern auf die im rötlichen Lichte schimmernde Gegend der Elektroden. In dem mit Fraktion 2 gefüllten Plücker-Rohr tritt das Neonspektrum mit seinen vielen Linien im Rot und Gelb deutlicher hervor, obwohl auch hier das Helium weit überwiegt.

16 Neonlinien wurden gemessen und mit denen des Neonspektrums identifiziert.

Aus der isolierten Menge berechnet sich der Gehalt der natürlichen Gase an Edelgasen zu 0.17 Volumprozent, nach Wegnahme des Wasserstoffs wächst der Gehalt auf beinahe 1% an. Es sind dies Minimalwerte, da die Gasprobe, aus der die Edelgase isoliert wurden, längere Zeit über Wasser aufbewahrt worden war, und Helium sich nicht unbeträchtlich in Wasser löst.

Wenn man die gefundene Prozentzahl zugrunde legt und nur die jetzige Ausströmungsgeschwindigkeit der Grubengase von etwa 3 l pro Minute in Rechnung zieht, so sind — gleichbleibende Zusammensetzung vorausgesetzt — an der oben bezeichneten Stelle im Laufe von  $4\frac{1}{2}$  Jahren mindestens 12 cbm Helium und Neon aus den Spalten des Carnallits entwichen.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [8] 3, 5 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. Phys. [4] 18, 187; Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Akad. der Wissensch. 38, 816 [1905].

Die großen Mengen im wesentlichen aus Wasserstoff bestehender Gase, welche wiederholt im Carnallit der deutschen Kalisalz-Lagerstätten eingeschlossen gefunden wurden, haben schon seit langem die Aufmerksamkeit wissenschaftlicher Forscher erregt, ohne daß eine einwandfreie Erklärung dieser Wasserstoffbildung bisher gegeben wäre.

H. Precht<sup>1)</sup> nimmt an, daß Eisenchlorür in Form eines Doppelsalzes mit Carnallit zusammenkrystallisiert ist, daß dann das Eisenchlorür zersetzend auf das Krystallwasser des Carnallits gewirkt und Wasserstoff daraus frei gemacht habe, während durch den Sauerstoff das Eisenoxydulsalz zu Hämatit (Eisenglanz) oxydiert worden sei<sup>2)</sup>.

Diese geistvolle Prechtsche Hypothese kann insofern als wohlbegründet angesehen werden, als sie eine Erklärung dafür gibt, wie der Eisenglanz in den Carnallit hineingelangt ist. Denn H. E. Boeke<sup>3)</sup> hat festgestellt, daß Eisenchlorür und Chlormagnesium tatsächlich ein Doppelsalz bilden, dessen Vorkommen im Carnallit zu erwarten ist, und A. Johnson<sup>4)</sup> hat aus krystallographischen Gründen die bestimmte Folgerung gezogen, daß die regelmäßig orientierten Einlagerungen der Eisenglanz-Blättchen nur sekundär in den festen Carnallitkrystallen entstanden sein können.

Wenn aber Johnson hiermit die Richtigkeit der ganzen Prechtschen Wasserstoff-Hypothese für erwiesen hält, so möchte ich demgegenüber doch betonen, daß der chemische Nachweis der Zerlegung von Wasser durch Eisenchlorür bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur bisher fehlt.

Ich habe einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Sowohl Rinneit, d. h. das natürlich vorkommende Doppelsalz  $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , wie synthetisch hergestelltes Eisenchlorür wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Wasser oder mit Carnallit im zugeschmolzenen evakuierten Glasrohr auf 100–110° erhitzt. Das Erhitzen wurde bis zu 160 Stunden fortgesetzt, es hatte sich aber nach dieser Zeit keine Spur Wasserstoff oder Eisenoxyd gebildet. Auch Zusatz von Salmiak, welcher in geringer Menge im natürlichen Carnallit enthalten ist, änderte an dem Ergebnis nichts.

Nun kann gegen diese Versuche freilich der Einwand gemacht werden, daß eine chemische Reaktion, welche in 160 Stunden noch nicht merklich ist, gleichwohl in hunderttausend Jahren — mit Zeiträumen solcher Größenordnung ist hier zu rechnen — einen bedeu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 557 [1879]; **13**, 2326 [1880]; Ztschr. für angew. Chem. **18**, 1935 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. Ruff, »Kali« **1**, 80 (1907).

<sup>3)</sup> »Kali« **3**, 147 (1909).

<sup>4)</sup> Zentralbl. f. Mineral. usw. **1909**, 168.

tenden Betrag erreichen kann. Solch ein Notbehelf zur Rettung der Hypothese wäre aber nichts anderes, als eine Umschreibung des Zuständnisses, daß die Wasserstoffbildung nach Maßgabe unseres derzeitigen Wissens nicht erklärt werden kann.

Der aufgefundene Heliumgehalt scheint mir der Schlüssel eines besseren Verständnisses der Wasserstoffbildung zu sein. Nach den neueren Forschungen über Radioaktivität weiß man, daß Helium aus radioaktiven Substanzen — Radium, Uran, Thor — gebildet wird. Man kann mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß an den Stellen, wo sich innerhalb der Kalisalze heliumhaltige Gase seit geologischen Epochen eingeschlossen finden, eine radioaktive Substanz entweder vorhanden gewesen ist oder noch vorhanden ist<sup>1)</sup>.

In Verfolgung dieses Schlusses sind nun drei verschiedene Proben des Mutter-Carnallitgesteines, dem die heliumhaltigen Gasen entströmen, auf meine Veranlassung im hiesigen Physikalischen Universitätsinstitute auf Radioaktivität geprüft worden<sup>2)</sup>. Diese Untersuchung hatte ein negatives Resultat. Eine merkliche Radioaktivität des Carnallits war nicht festzustellen, wenigstens liegen die etwa vorhandenen Spuren innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Hieraus ist zu schließen, daß es sich nicht um Uran handeln kann. Denn die mittlere Lebensdauer des Urans bemißt sich nach Milliarden von Jahren; das Uran müßte also, wenn es zur Zechstein-

<sup>1)</sup> Durch die Untersuchungen von Wood und Campbell (Proc. Cambridge Phil. Soc. 14, 15, 211 [1907]), sowie von Levin und Ruer (Phys. Ztschr. 9, 248 [1908]) ist festgestellt, daß auch Kaliumsalze eine äußerst geringe Radioaktivität besitzen, welche bisher nur durch Einwirkung auf die photographische Platte bei sehr langer Expositionszeit dargetan werden konnte. Es scheint mir zu spekulativ, aus diesen Versuchen die Möglichkeit einer Entstehung des Heliums aus den Kalisalzen selbst in Erwägung zu ziehen, zumal aus der Einwirkung auf die photographische Platte wohl das Vorhandensein von  $\beta$ -Strahlen, nicht aber von den das Helium liefernden  $\alpha$ -Strahlen folgt.

<sup>2)</sup> Ich bin dem Direktor des Instituts, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn, welcher die Untersuchungsmethoden angegeben hat, sowie Hrn. cand. math. Viereck, welcher die Untersuchung ausführte, hierfür zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Es sei hier bemerkt, daß Radioaktivität im Kalisalz an einzelnen Punkten der Salzbergwerke von Elster und Geitel (Physikal. Ztschr. 6, 733 [1905]), sowie von Julius Precht (Ztschr. f. angewandte Chem. 21, 1705 [1908]) festgestellt worden ist. Es wird sich hierbei um ein lokalisiertes Vorkommen radioaktiver Substanz handeln, welche in allgemeiner Verbreitung im Carnallit nicht — oder nicht mehr — zu finden ist.

zeit mit dem Caruallit ausgeschieden worden wäre, noch vorhanden sein, und diese Muttersubstanz des Radiums müßte sich durch ihre Radioaktivität bezw. die Radioaktivität ihrer Zerfallprodukte zu erkennen geben.

Hingegen muß das Radium selbst bei einer mittleren Lebensdauer von 2500 Jahren in der seit der Zechsteinperiode verflossenen Zeit vollständig zerfallen sein. Wenn man berücksichtigt, daß auch heutzutage Quellen bekannt sind, in denen sich radioaktive Körper, Radium oder Thor, gelöst finden, so hat die Annahme nichts Unwahrscheinliches, daß in dem verdunstenden Zechsteinmeer und seinen Zuflüssen Radiumsalze gelöst waren, welche sich mit dem Carnallit auschieden.

Diese Annahme gibt nicht nur eine Erklärung für die Entstehung der im Carnallit nachgewiesenen Edelgase, sondern auch für den in viel größerer Menge vorhandenen Wasserstoff. Denn bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht Wasserstoff infolge einer unter der Einwirkung der Radiumstrahlen vor sich gehenden Wasserzersetzung<sup>1)</sup>. Nach Ramsay ist es die Radiumemanation, welche das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zersetzen vermag. Daneben entsteht Helium und wenig Neon<sup>2)</sup>.

Auch Ammoniak, welches im Carnallit in geringer Menge vorhanden ist, wird unter dem Einfluß der Emanation in seine Bestandteile, Stickstoff und Wasserstoff, zerlegt.

Nach der von mir vertretenen Anschauung ist der Sauerstoff des durch Radiumemanation erzeugten Knallgases, wie es auch die Prechtische Hypothese voraussetzt, zur Oxydation des Eisenchlorürs verbraucht worden; Wasserstoff, Stickstoff, etwas Helium und Neon sind zurückgeblieben, daneben ein wenig Methan, dessen Entstehung man mangels einer anderen Erklärung wohl auf Gärung organischer Substanzen (Cellulose) zurückführen muß.

Eine andere Erscheinung findet durch die Wirkung radioaktiver Substanz ebenfalls ihre Erklärung, nämlich das bekannte Vorkommen des blauen Steinsalzes, eine Erscheinung, welche wohl zweifellos auf Zerlegung von Chlornatrium durch Radiumstrahlung beruht.

Die Untersuchung über das Vorkommen von Edelgasen im Zechsteinsalz soll fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Ramsay und Soddy, Proc. R. Soc. **72**, 204 [1903]; eine wäßrige Lösung von 50 mg Radiumbromid entwickelt nach den Autoren täglich etwa 0.5 ccm Knallgas.

<sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] **22**, II, 641; sowie Ramsay, Die edlen und die radioaktiven Gase, Leipzig 1908, S. 35.

Nachschrift. Nachträglich ersehe ich aus der Literatur, daß R. J. Strutt<sup>1)</sup>, Professor der Physik in London, bereits Helium in den Staßfurter Salzen, namentlich im Sylvin und Carnallit, nachgewiesen hat. Er isolierte sehr kleine Mengen davon durch Auflösen der Salze.

Strutt ist geneigt, das Kalium als die Quelle des Heliums zu betrachten.

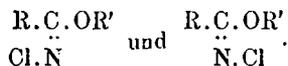
Die oben entwickelte Anschauung halte ich für viel wahrscheinlicher, da das Helium sich keineswegs in gleichmäßiger Verteilung in den Kalisalzen findet. Auch ist die Möglichkeit der Bildung von Helium aus Kalium zurzeit eine völlig unbewiesene Annahme.

## 122. Julius Stieglitz und P. P. Peterson: Über stereoisomere Chlorimido-Ketone.

[Mitteilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

Im Jahre 1903 haben, in Zusammenhang mit den Arbeiten des einen<sup>2)</sup> von uns über das Wesen der sogenannten »Beckmannschen Umlagerungen« Stieglitz und Earle<sup>3)</sup> in zwei Chlorimido-*m*-nitrobenzoesäure-methylestern die ersten Vertreter einer neuen Gruppe von isomeren Stickstoff-Verbindungen entdeckt und deren Auffassung als Stereoisomere begründet. Sie wurden nach der Theorie von Hantzsch und Werner als »*syn*«- und »*anti*«-Derivate aufgefaßt, entsprechend den Raumformeln:



Das Hauptinteresse, welches diese neue Gruppe raumisomerer Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen darbot, lag nicht allein in der äußerst einfachen Natur des an den Stickstoff einwertig gebundenen Radikals ( $\overset{+}{\text{Cl}}$ ), sondern auch besonders darin, daß keines der beiden Raumisomeren bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Erhitzen

<sup>1)</sup> Proc. R. Soc. 81, 278 (1908).

<sup>2)</sup> Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 18, 751 [1896]; 29, 49 [1903]; Stieglitz und Earle, ibid. 30, 399, 412 [1903]; Slosson, ibid. 29, 289 [1903]; Hilpert, ibid. 40, 155 [1903].

<sup>3)</sup> Ibid. 30, 399 [1903].