

**332. F. Henrich: Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen<sup>1)</sup> (III. Mitteilung<sup>2)</sup>).  
(Unter Mitwirkung von G. Prell.)**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1922.)

Auf der Luisenburg bei Wunsiedel und Alexandersbad (im Fichtelgebirge), jenem wildromantischen Felsenlabyrinth, das für Naturfreunde und Naturforscher von jeher von höchstem Interesse war<sup>3)</sup>, finden sich einige malerisch gelegene, ständig Wasser führende Tümpel, die beim Einstechen in ihren Boden brennbare Gase entweichen lassen. Diese Erscheinung wird den Fremden gelegentlich als Kuriosität gezeigt. Bisher ist dies Gas meines Wissens noch nicht Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, und ich füllte diese Lücke aus, um seine Natur kennen zu lernen und daraus Anhaltspunkte für seinen Ursprung zu erhalten. Zugleich sollte die von mir ausgearbeitete Methodik der Gasentnahme<sup>4)</sup> und Gasuntersuchung durch weitere Beispiele geprüft werden. Im letzten Herbst entnahm ich mit meiner Apparatur aus fünf dieser Tümpel Gas, wobei ich von Hrn. stud. chem. Küspert vortrefflich unterstützt wurde. Es waren das zwei Tümpel kurz unterhalb des Eingangs in die Luisenburg (die sog. Nymphenquelle und der Tümpel gerade davor), dann der rechts von dem Naturtheater gelegene Tümpel, der unmittelbar darüber befindliche und der Tümpel der sog. »Insel Helgoland«.

Bei den Gasen aller ließ sich Schwefelwasserstoff schon durch den Geruch und sicher durch Bleipapier feststellen. Seine Menge ist aber so gering, daß sie volumetrisch nicht festzustellen war. Kohlensäure und Sauerstoff waren nur in geringer Menge, aber angebbar, vorhanden. Die Hauptmenge des Gases bestand aus Methan und Unabsorbierbarem.

Anfangs bestimmten wir den Methan-Gehalt nach den technischen gasanalytischen Methoden. Da wir aber so keine Werte erhielten, die uns zuverlässig genug waren, benutzten wir die Methode der Verbrennung über einer längeren Schicht glühenden Kupferoxyds. Diese Methode war seinerzeit von Rem. Fresenius an-

<sup>1)</sup> IX. Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

<sup>2)</sup> II. Mitteilung voranstehend.

<sup>3)</sup> vergl. auch Goethes kleinen Aufsatz »Die Luisenburg bei Alexandersbad« in seinen »Schriften über Mineralogie und Geologie«.

<sup>4)</sup> B. 43, 1941 [1920] und voranstehende Abhandlung.

gegeben worden, der die Gase über eine Schicht von ca. 25 cm glühendem Kupferoxyd leitete. Ich hatte dann später bei der Methan-Bestimmung der Gase der Wiesbadener Thermalquellen gefunden, daß über dieser Schicht das Methan in großer Verdünnung nicht vollkommen verbrannt wird. Gut übereinstimmende Resultate erhielt ich aber, als ich eine Schicht glühenden Kupferoxyds von der Länge eines gewöhnlichen Verbrennungsofens (ca. 75 cm) verwendete. Ich änderte darum die R. Freseniussche Versuchsanordnung zeitgemäß ab<sup>1)</sup> und habe sie mit Hrn. cand. chem. Prell auch bei den Gasen aus den oben genannten Tümpeln mit bestem Erfolg benutzt.

Das Gas wurde an den Quellen mit der Gaspumpe entnommen und in Glasröhren von angegebener Form eingeschmolzen. Dann wurde es im Laboratorium mit der Antropoffschen Quecksilberpumpe ausgepumpt und Kohlensäure und Sauerstoff mit dem über Quecksilber befindlichen Gase bestimmt. Da das Gas dann außer Methan und inertem Bestandteil nichts mehr enthielt, wurde gleich die Methan-Bestimmung vorgenommen. Das Unabsorbierbare und Unverbrennbare wurde mit einer besonderen Probe auf Edelgas hin untersucht.

Bei der von mir ausgearbeiteten Methode wird das Gas aus dem Trichter über Wasser aufgefangen, das vorher mit dem Gase gesättigt wurde. Es war von Wichtigkeit festzustellen, ob dadurch eine Änderung in der Zusammensetzung des Gases eintritt. Darum wurde das Gas aus einem Tümpel zuerst direkt dem Trichter entnommen<sup>2)</sup> und dann durch die mit gasgesättigtem Wasser beschickte Pumpe in evakuierte Röhren eingeschmolzen und im Laboratorium untersucht. Die Analysen des direkt dem Trichter entnommenen und über die Gaspumpe erhaltenen Gases ergaben vollkommen gleiche Werte.

Als die Gase der oben mitgeteilten Quellen analysiert wurden, ergaben sich folgende Resultate:

#### 1. Gas aus dem Tümpel vor der Nymphenquelle:

September 1921: Spuren  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = 3.1\%$ ;  $\text{O}_2 = 1.7\%$ ;  $\text{CH}_4 = 53.9\%$ ;  $\text{N}_2 + \text{Edelgas} = 41.3\%$ . — 15.9 ccm Gas (22.5°, 748 mm) gaben nach Absorption der  $\text{CO}_2$  bei der Verbrennung 0.0156 g  $\text{CO}_2$  und 0.0132 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 2. Gas aus der sog. Nymphenquelle:

September 1921:  $\text{CO}_2 + \text{geringe Mengen } \text{H}_2\text{S} = 2.4\%$ ;  $\text{O}_2 = -$ ;  $\text{CH}_4 = 53.6\%$ ;  $\text{N}_2 + \text{Edelgas} = 42\%$ . — Ende Mai 1922:  $\text{CO}_2 + \text{geringe Mengen } \text{H}_2\text{S} = 1.3\%$ ;  $\text{O}_2 = 0.1\%$ ;  $\text{CH}_4 = 53.7\%$ ;  $\text{N}_2 = 44\%$ ; Edelgas (Ar + Ne)

<sup>1)</sup> Z. Ang. 23, 441 (Heft 10) [1910].

<sup>2)</sup> in der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Weise.

= 0.85 %<sub>0</sub>. — 40.04 ccm Gas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> 0.0423 g CO<sub>2</sub> und 0.0346 g H<sub>2</sub>O.

### 3. Gas aus dem Tümpel neben dem Naturtheater.

Hier zeigt es sich, daß die Zusammensetzung des Gases ebenfalls zu verschiedenen Jahreszeiten verschieden ist:

Anfang September 1921: Spuren von H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> = 0.6 %<sub>0</sub>; O<sub>2</sub> = 0.6 %<sub>0</sub>; CH<sub>4</sub> = 43.6 %<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> + Edelgas = 55.3 %<sub>0</sub>. — Ende Mai 1922: Spuren von H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> = 1.9 %<sub>0</sub>; O<sub>2</sub> = 0.4 %<sub>0</sub>; CH<sub>4</sub> = 59.6 %<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> = 37.5 %<sub>0</sub>; Edelgas (Ar + Ne) = 0.73 %<sub>0</sub>. — 15.6 ccm Urgas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung 0.0134 g CO<sub>2</sub> und 0.0114 g H<sub>2</sub>O. — 38.47 ccm Gas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung 0.045 g CO<sub>2</sub> und 0.037 g H<sub>2</sub>O.

Argon war auch hier in überwiegender Menge vorhanden. Auf Wasserstoff wurde in mehreren Proben nach verschiedenen Methoden geprüft, ohne aber auch nur ein Anzeichen dafür zu erhalten.

Das Gas zeigte schwache, aber deutliche Radioaktivität.

### 4. Gas aus dem Tümpel gleich oberhalb vom vorigen:

Spuren von H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> = unmeßbar; O<sub>2</sub> = 2.7 %<sub>0</sub>; CH<sub>4</sub> = 30.9 %<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> + Edelgas = 66.4 %<sub>0</sub>. — 22.2 ccm Gas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung 0.0135 g CO<sub>2</sub> und 0.0117 g H<sub>2</sub>O.

### 5. Gas aus dem Tümpel der sog. Insel Helgoland:

Spuren von H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> = unmeßbar; O<sub>2</sub> = 1.2 %<sub>0</sub>; CH<sub>4</sub> = 30.9 %<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> + Edelgas = 67.9 %<sub>0</sub>. — 23.2 ccm Gas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung 0.0141 g CO<sub>2</sub> und 0.0124 g H<sub>2</sub>O.

Um einen Vergleich mit den Gasen anderer Tümpel zu haben, wurde aus einem gemauerten Bassin der sog. Wildnis direkt unterhalb des Dorfes Ratsberg bei Erlangen durch Einstechen in den Boden Gas entnommen und analysiert.

Spuren von H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> = 1.6 %<sub>0</sub>; O<sub>2</sub> = 1.1 %<sub>0</sub>; CH<sub>4</sub> = 61.4 %<sub>0</sub>; N<sub>2</sub> + Edelgas 35.8 %<sub>0</sub>. — 27.7 ccm Gas (0°, 760 mm) gaben nach Absorption der CO<sub>2</sub> bei der Verbrennung 0.0334 g CO<sub>2</sub> und 0.0272 g H<sub>2</sub>O.

Bei der Frage nach dem Ursprung der Gase war es nach der Lage der Verhältnisse von vornherein wahrscheinlich, daß Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Methan in diesen Gasen von Bakterien stammen, die auf dem Boden dieser Tümpel auf Pflanzenteilen vegetieren. In der Tat enthält der Schlamm vom Boden dieser Tümpel meist viel Fichtennadeln, Holzteilchen und ähnliche Pflanzenreste. W. Omelianski hat nachgewiesen, daß die Zahl selbständiger Prozesse, die in der Natur mit Methan-Ausscheidung verknüpft sind, eine weit größere ist, als man bisher annahm, und daß den Methan gebenden Stoffen nicht nur verschiedene Repräsentanten stickstoff-freier Körper (Kohlenhydrate, Säuren), sondern auch stickstoff-haltige Verbindungen (Eiweiß-Leimstoffe) zuzuzählen sind. Speziell die Zersetzung der Cellulose (als Sammelname gebraucht) durch Mikroorganismen ist durch die Arbeiten der letzten Jahre eingehender studiert worden. Der Bac. amylo-

bacter Tieghems hat sich längst als eine Sammelpezies erwiesen. Jetzt kennen wir bereits fein spezialisierte und chemisch im höchsten Grad angepaßte Gärungserreger, die auf Cellulose einwirken, und wir werden im Laufe der Zeit wohl noch mehr derselben kennen lernen. Diese Mikroben finden sich weit verbreitet im Boden, im Fluß- und Sumpfschlamm, im Mist, im Darmkanal der Pflanzenfresser usw. vor.

W. Omelianski hat bereits zwei Mikroorganismen isoliert und beschrieben, die K. B. Lehmann und Neumann in ihrem Grundriß der Bakteriologie als *Bacillus fossicularum* und als *Bacillus methanigenes* bezeichnen. Der erstere entwickelt bei der Züchtung auf Cellulose Wasserstoff, der zweite Methan. Es war nun von Interesse festzustellen, ob beide oder einer derselben im Bodenschlamm der Tümpel vorhanden waren. Wir entnahmen deshalb in sachgemäßer Weise aus einigen der Tümpel Bodenschlamm, und Hr. Privatdozent Dr. von Angerer war so liebenswürdig, uns Proben in eine geeignete Nährflüssigkeit, in die dann noch Filtrierpapier kam, auszusäen. Der so beschickte Kolben wurde mit einer Gaspumpe verbunden, und allmählich entwickelte sich Gas, das geringe Mengen Schwefelwasserstoff enthielt und folgende Zusammensetzung zeigte:

$\text{CO}_2$  + Spuren von  $\text{H}_2\text{S}$  = 16.47 %;  $\text{O}_2$  = 2.21 %;  $\text{CH}_4$  = 56.93 %; Rest = 24.39 %.

Wasserstoff war nicht nachzuweisen, obwohl auf das sorgfältigste (durch Verbrennung des Gases über Kupferoxyd) darauf geprüft wurde.

Reinkulturversuche zeigten, daß hier eine Stäbchenform vorhanden ist, die aber noch nicht ganz mit dem *Bac. methanigenes* identifiziert werden konnte.

Man kann nach dem Vorstehenden wohl annehmen, daß Methan, Kohlensäure und wohl auch die geringen Mengen Schwefelwasserstoff in den Tümpelgasen von Bakterien erzeugt werden. Wie steht es nun aber mit dem Stickstoff und den Edelgasen? Bei der spektralanalytischen Untersuchung des Edelgases aus dem Tümpel der Nymphenquelle und dem des alten Theaters zeigte es sich, daß hier Argon in ähnlicher Weise über Neon überwiegt, wie im Edelgase aus Luft. Indessen ist der Edelgas-Gehalt des Unabsorbierbaren (Stickstoff und Edelgas) aus den Gasen der beiden Quellen erheblich höher, als der des Unabsorbierbaren aus Luft.

Das Unabsorbierbare der Luft enthält . . . . .	1.2 %	Edelgas
» » des Tümpelgases der Nymphen-Quelle . . . . .	1.9 %	»
» » » Gases aus dem Tümpel neben dem Naturtheater . . . . .	1.93 %	»

Um Gase, die aus der Tiefe kommen, kann es sich hier nicht handeln. Nimmt man aber an, daß auch hier, ähnlich wie bei den in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Wässern, ursprünglich Luft unter dem Wasser war, so ist es nicht unmöglich, daß ein Teil des Stickstoffs von Bakterien assimiliert wurde, und daß dadurch eine Anreicherung des Edelgases im Stickstoff erfolgt ist. Sichere experimentelle Anhaltspunkte dafür konnten bisher freilich nicht erbracht werden.

Diese sowie die vorhergehende Untersuchung wurden mit Mitteln ausgeführt, die teils die Bayrische Akademie der Wissenschaften in München, teils die Universität Erlangen gewährte. Auch an dieser Stelle sei bestens dafür gedankt.

---

### **333. O. Adler und W. Wiechowski: Melanin-Bildung aus organischen Stoffen.**

[Aus d. Pharmakolog.-pharmakognost. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 29. Juli 1922.)

Im Jahre 1912 beschrieb der eine von uns (O. Adler) ein Verfahren zur oxydativen Darstellung von Melaninsäuren aus Spaltprodukten des Eiweißes, und zwar aus Tyrosin, Phenyl-alanin und Tryptophan. Bei diesem Verfahren wurde die betreffende Amino-säure in wäßriger Aufschwemmung mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisenchlorid als Katalysator unter Anwärmen in Melaninsäure umgewandelt<sup>1)</sup>. Bei einer später gemeinsam von uns durchgeführten, besonderen Untersuchung über die Wirkung der Melaninsäuren im Tierkörper ergab sich, daß die auf diese Weise entstandenen Melaninsäuren die Gerinnung des Blutes zu hemmen bzw. aufzuheben imstande sind<sup>2)</sup>. Bei diesen Studien wurde versucht, auch aus anderen Ausgangsmaterialien auf dieselbe Weise Melaninsäuren zu gewinnen, wobei sich die bemerkenswerte Tatsache herausstellte, daß ausschließlich aus den untersuchten cyclischen Verbindungen, nicht aber aus aliphatischen Stoffen, Melaninsäuren bei dieser Oxydation zu erhalten waren.

---

<sup>1)</sup> O. Adler, Fortschritte der Medizin 1912; s. auch Ztschr. f. Krebsforsch. 11, H. 1 [1911].

<sup>2)</sup> O. Adler und W. Wiechowski, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 92, 22 [1922].