

IV. Kleine Mitteilungen.

Die vermutliche Entstehung der Gasausbrüche auf dem Kaliwerk Craja.

Eine Frage nach Entstehung der Gasausbrüche auf dem Kalisalzbergwerk Craja ist von dem Bergrevierbeamten für Nordhausen, Herrn Geh. Bergrat Richter, aufgeworfen worden. Diese Gasausbrüche finden seit Januar 1913 auf der Schachtsohle des Schachtes I statt. Von einem Beamten des Werkes bzw. der Gewerkschaft Sollstedt werden wöchentlich zweimal von der Gasaustrittsstelle entnommene Proben analysiert, auch des öfteren durch einen anderen, nicht zu den Werksbeamten von Craja oder Sollstedt gehörenden Chemiker kontrolliert. Aus diesen fortgesetzten, in graphischer Darstellung vorliegenden Analysen scheint hervorzugehen, daß die Ausbrüche von Methan und Kohlensäure weniger mit dem Barometerstand als mit den atmosphärischen Niederschlägen in Zusammenhang stehen, so zwar, daß während eines starken Regens oder kurze Zeit nachher die austretenden Gasmengen größer und reicher an Methan und Kohlensäure sind. Die Frage geht dahin, ob ein solcher Zusammenhang möglich erscheine und ob ferner eine Trennung des in größeren Hohlräumen des Zechsteines befindlichen Gasgemisches nach dem spezifischen Gewicht der Gase angenommen werden könne. Die Beantwortung dieser Fragen hat Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Mie übernommen.

Prof. Dr. Mie führte auf der zweiten Mitgliederversammlung folgendes hierzu aus: Eine Erklärung der von Herrn Richter beobachteten Tatsachen kann nur ein Geologe auf Grund des geologischen Befundes geben, indessen können einige allgemeine Bemerkungen vom Standpunkt des Physikers vielleicht dazu nützlich sein. Man kann sich sehr wohl vorstellen, daß die Gasausbrüche durch Regen verstärkt werden, wenn man annimmt, daß in der Nähe der Ausbruchsstelle, von ihr nur durch schwammigen Zellendolomit getrennt, ein mit Gas gefüllter Hohlraum ist, von welchem enge, aber doch nicht gar zu enge Spaltrisse nach oben führen. Diese Spaltrisse müßten aber in einem tief gelegenen Teil des Hohlraumes endigen, und sie müßten durch Wasser oder Lauge, welche den unteren Teil des Hohlraumes ausfüllt, gegen das Gas abgesperrt sein. Ferner müßten die Seitenwandungen der Spaltrisse für Wasser undurchlässig sein. Sie könnten sich bei Regenwetter dann mit Wasser füllen, und es könnten dadurch starke Ueberdrucke in dem Gas entstehen, da ja einem Höhenunterschied des Wassers von 10 m immer schon ein Ueberdruck von einer Atmosphäre entspricht. Infolgedessen würde dann das Gas durch den löcherigen Zellendolomit an der Ausbruchsstelle hindurchgepreßt werden. Auf die Weite der Spaltrisse kommt es dabei nicht an, es kann also eine verhältnismäßig kleine Wassermenge schon einen erheblichen Ueberdruck verursachen. Man muß jedoch bedenken, daß das Wasser aus den Spaltrissen nachströmen muß, um die Volumenverminderung des Gasinhaltes im Hohlraum infolge der Kompression und infolge des Entweichens durch den Zellendolomit auszugleichen, deswegen dürften die Spalten doch nicht gar zu eng und die zufließende Wassermenge nicht gar zu klein sein. Wodurch

der Wechsel in der Zusammensetzung des Gasgemisches verursacht sein kann, ist nicht leicht zu sagen. Jedenfalls ist es vollkommen ausgeschlossen, daß in einer Gasmasse, die sich selber ruhig überlassen bleibt, die einzelnen Gemengteile sich nach dem spezifischen Gewicht sondern. Es ist eine in der Physik ganz bekannte Tatsache, daß mehrere Gase, welche zuerst nach dem spezifischen Gewicht gesondert übereinander lagern, sich mehr und mehr durch Diffusion vermischen, wenn man sie ganz ruhig sich selbst überläßt. Schließlich nach genügend langer Zeit wird daraus ein gleichförmiges Gemisch, das sich niemals wieder von selber entmischt.

Auftreten von Kohlenoxyd in den Urgasen der Kalisalzbergwerke.

Eine andere, ebenfalls auf der zweiten Mitgliederversammlung von dem Herrn Bergrevierbeamten für Nordhausen gestellte Frage betrifft das Auftreten von Kohlenoxyd in den Urgasen der Kalisalzbergwerke. Geh. Bergrat Richter hat bei Gasausbrüchen auf den Kaligruben des Bergreviers Nordhausen-Stolberg analytische Untersuchungen veranlaßt, die in einer Reihe von Fällen kleine Mengen von Kohlenoxyd ergaben. So wiesen im Jahre 1910 drei verschiedene Gasproben aus dem Hartsalze des Kaliwerks Sollstedt 1 %, 0,7 % und 0,3 % Kohlenoxyd auf. Ein im Jahre 1916 auf Kaliwerk Weidtmannshall erfolgter Gasausbruch enthielt im Januar 0,7 %, im April 1,9 % Kohlenoxyd (analysiert von Dr. Wagner, Sondershausen). Um dem Einwand zu begegnen, daß dieses Gas nur eine Verunreinigung sei, die durch die Verbrennungsprodukte der als Geleucht dienenden Azetylen- oder Benzinlampe in die Probe hineingelangt sein könnte, wurden zu den Probenahmen der beiden folgenden Gasausbrüche als Geleucht elektrische Glühlampen benutzt: 1. Auf Kaliwerk Neu-Bleicherode erfolgte im Februar 1917 ein Gasausbruch im Abbauort 7. Drei Gasanalysen ergaben 0,5 %, 0,5 % und 0,2 % Kohlenoxyd (Dr. Wagner). Weitere, im Abstand von einem Monat am gleichen Ort entnommene Proben wurden in dem Laboratorium der deutschen Kaliwerke zu Bernterode analysiert. Gefunden wurden Gehalte von 0,2—0,4 %. Die Gasaustrittsstelle befindet sich an der Grenze zwischen Kalilager und (liegendem) Steinsalz. 2. Auf Schacht I der Gewerkschaft „Glückauf Sondershausen“ ereignete sich im Juni 1917 durch Einatmen von Kohlenoxyd ein Unglücksfall, dem zwei Bergleute zum Opfer fielen. Dies gab Veranlassung, an einer Stelle, wo aus angeblich älterem Salz und Anhydrit flüssiges Bitumen ausschwitzt, ein kurzes Hochbohrloch zu stoßen und aus diesem regelmäßig Gasproben zu entnehmen. Sie zeigten einen Kohlenoxydgehalt, der meist nur zwischen 0,03—0,11 % lag, im Juli aber bis 0,8 % anstieg (Dr. Wagner).

Wie ist die Entstehung des Kohlenoxyds und sein Auftreten im Salzgebirge zu erklären?

Prof. Dr. Erdmann beantwortet diese Frage folgendermaßen:

Nach den mitgeteilten Analysen und dem Unfall kann das Vorkommen von Kohlenoxyd in den aus dem Salzgebirge austretenden Gasen nicht bezweifelt werden. Auch findet sich über dieses Vorkommen bereits in der älteren Literatur eine Mitteilung. Spuren von Kohlenoxyd stellte schon H. Precht¹⁾ neben wenig Kohlendioxyd in Gasmassen fest, die 1878 im Kalibergwerk Neu-Staßfurt auf der 300 m tiefen Sohle ausströmten und zu 93 % aus Wasserstoff bestanden. Ein gewisser Kohlenoxydgehalt im Kalisalz eingeschlossener Gase ist also von verschiedenen Seiten bezeugt und muß als feststehende Tatsache betrachtet werden.

1) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 12, 558 (1879).

Um eine plausible Erklärung für dieses immerhin merkwürdige Auftreten von Kohlenoxyd zu finden, wird man zunächst an die bisher bekannten natürlichen Vorkommen dieses Gases und seine Hauptbildungsarten durch a) Unvollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, b) Reduktion von Kohlendioxyd denken. Diese Bildungen kann man an zwei verschiedenen Kohlenoxydvorkommen in der Natur verwirklicht sehen.

a) Langsame Verbrennung von Kohle unter Kohlenoxydbildung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft statt. Daher ist Kohlenoxyd in geringer Menge ein normaler Bestandteil der Atmosphäre von Steinkohlengruben¹⁾. Ferner enthalten in Braunkohle eingeschlossene Gase nach Kolbes und E. von Meyers Untersuchungen²⁾ neben viel Kohlensäure auch 1,8—3,6 % Kohlenoxyd. Die sauerstoffhaltige Braunkohle bildet also selbst bei Abwesenheit von Luft durch innere Oxydation im Laufe langer Zeiträume jene beiden gasförmigen Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs.

b) Als weiteres natürliches Vorkommen findet sich Kohlenoxyd als Bestandteil vulkanischer Gase³⁾. Ich selbst habe am 21. April 1911 auf dem Vesuv heiße Gase aufgefangen, die aus einer Spalte des Vesuvkegels ausströmten, und zu meiner Ueberraschung bei ihrer Analyse nicht weniger als 4 % Kohlenoxyd gefunden.

Hier ist die Erklärung nicht schwierig, da im Krater der Vulkane mit hohen Temperaturen zu rechnen ist, bei denen Kohlendioxyd leicht durch Wasserstoff reduziert wird. Die Anwesenheit von Kohlenoxyd in vulkanischen Gasen erklärt sich durch Einwirkung von Wasser bei Rotglut auf gewisse Metallkarbonate, z. B. Eisenkarbonat. Dabei bildet sich Eisenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd⁴⁾.

Nun scheint eine Heranziehung der genannten beiden Bildungsmöglichkeiten auf den hier vorliegenden Fall zwar nicht von vornherein ganz ausgeschlossen. Dort, wo reichliches Bitumen im Salzgebirge vorhanden ist, könnte man an einen Zusammenhang der Kohlenoxydbildung mit der Bildung dieser bituminösen Stoffe denken, analog dem Kohlenoxydvorkommen in den eingeschlossenen Gasen der Braunkohle. Andererseits könnte sich dort, wo vulkanische Kohlensäure in Frage kommt, wie in Bernhardshall oder in den Werrawerken, wo der Basalt die Kalisalze durchbrochen hat, auch vulkanisches Kohlenoxyd vorfinden.

Aber bei näherer Betrachtung sind solche Erklärungsmöglichkeiten hier nicht am Platze. Nur in einem der beschriebenen Fälle ist die Nähe von flüssigem Bitumen festgestellt, in anderen treten die Gase aus reinem Salzgebirge aus, und auch nicht in Begleitung von viel Kohlensäure. Mehrfach wird betont, daß der Kohlendioxydgehalt nur ganz gering war. In dem von Richter mitgeteilten Gasausbruch von Weidtmannshall wird er zu 0,1—0,26 % angegeben, in dem von Precht beschriebenen Fall betrug er 0,18 % CO₂. Dagegen bestand letztere Gasemanation vorwiegend aus Wasserstoff. Dadurch erscheinen die oben erwähnten Bildungsmöglichkeiten hier so gut wie ausgeschlossen.

Wohl aber kann für die Bildung des Kohlenoxydes eine ganz analoge Erklärung dienen, wie ich sie vor 9 Jahren für das viel häufigere und massenhaftere Auftreten des Wasserstoffes in den Gasausströmungen der Kalisalze zu geben versucht habe⁵⁾, nämlich durch radioaktive Wirkung.

1) P. Mahler, Chem. Zentralbl. 1910, II, 426, 1728, fand im Maximum 0,04 %.

2) Journ. f. prakt. Chemie 6, 79 (1872); Dingl. polyt. Journ. 206, 498 (1872).

3) Fouqué fand Kohlenoxyd in den Gasen von Santorin, Moissan in den Eruptivgasen des Mont Pelée auf Martinique.

4) Vgl. Gautier, Chem. Zentralbl. 1906, II, 425.

5) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 43, 777 (1910); Kali 1910, Heft 7.

Der im Kalisalz eingeschlossene Wasserstoff wurde dort zurückgeführt auf den wasserzersetzenden Einfluß der α -Strahlen, die von radioaktiven Stoffen ausgehen. Die z. B. von Radium ausgesendeten α -Strahlen sind ein Schwarm von elektrisch-positiv geladenen Heliumatomen (Heliumionen). Sie üben chemische Wirkungen aus, indem sie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, ebenso aber auch Kohlensäure¹⁾ in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzen. Man kann sich diesen Zersetzungs Vorgang so vorstellen, daß die Bewegungsenergie der mit ungeheurer Geschwindigkeit fortgeschleuderten α -Teilchen das Wassermolekül und das Kohlensäuremolekül zu zerschmettern vermag. Wasser ist in Form von Kristallwasser überall in den Kalisalzen vorhanden, Kohlendioxyd kann man sich aus kohlensauren Salzen, die ihre Kohlensäure leicht abgeben, wie Ferrokarbonat, entstanden denken.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung beruht auf dem Vorhandensein von Helium, das in den Kalisalzen und ihren Gasemanationen verschiedentlich festgestellt worden ist. Ich fand im Jahre 1910 in gewaltigen Gasausströmungen des Anhaltischen staatlichen Salzwerkes Leopoldshall, die 83,6 % Wasserstoff enthielten, 0,17 % Helium. Eine andere Gasprobe, die ich am 6. Mai 1910 in dem Kaliwerk Burbach auffing, enthielt 0,344 % Helium, 34 % Methan, 2 % Wasserstoff, 63,7 % Stickstoff²⁾. Auch in einer mir am 25. August 1910 übersandten Gasprobe aus dem Kaliwerk Großherzog von Sachsen, die zu 97,7 % aus (vulkanischer) Kohlensäure bestand, konnte ich Helium nachweisen. Schon vor mir hat R. J. Strutt³⁾ in Proben fester Zechsteinsalze (Sylvin, Steinsalz, Carnallit, Kieserit), die er sich nach England schicken ließ, Helium aufgefunden. Also steht fest, daß Helium als Einschluß in den Kalisalzen verbreitet ist. Man kann als sicher annehmen, daß dieses Helium aus einer radioaktiven Substanz entstanden ist, die sich an den Stellen befand, wo jetzt innerhalb der Kalisalze heliumhaltige Gaseinschlüsse vorhanden sind. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat für mich die fernere Annahme, daß es im Meerwasser gelöste Radiumsalze⁴⁾ waren, die sich mit dem Carnallit ausschieden. Das Radium mußte im Laufe der Zeit zerfallen, denn seine mittlere Lebensdauer beträgt nur 2500 Jahre, aber Zeugen seines einstigen Vorhandenseins sind das Helium und die Reduktionsprodukte von Wasser und Kohlensäure: Wasserstoff und Kohlenoxyd. Der gleichzeitig entstandene Sauerstoff hat Eisenoxydul in Eisenglanz übergeführt.

Die sich vorfindenden großen Wasserstoffmengen und verhältnismäßig nur kleinen Kohlenoxydgehalte der eingeschlossenen Gase erklären sich in einfacher Weise daraus, daß Wasser in Form von Kristallwasser überall reichlich, Kohlensäure nur spärlich vorhanden war.

Ein Beweis, daß radioaktive Wirkungen stattgefunden haben, ist zweifellos auch das bekannte Vorkommen blaugefärbten Steinsalzes. Denn es ist experimentell dargetan, daß Steinsalz durch Radiumbestrahlung gefärbt werden kann. Die Färbung beruht auf einer Zerlegung des Chlornatriums durch die α -Strahlen. Andererseits hat Valentiner⁵⁾ den Heliumgehalt in blauem Steinsalz fünf- bis sechsmal größer gefunden, als Strutt ihn in ungefärbtem Zustande fand. Dadurch hat die Theorie eine Bestätigung gefunden, daß die Blaufärbung auf Einflüsse radioaktiver Stoffe zurückgeführt werden muß.

Radium läßt außer Helium noch eine fortlaufende Reihe verhältnismäßig schnell zerfallender Elemente entstehen. Als letztes Endglied der Transformations-

1) Herchfinkel, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1522.

2) Unveröffentlichte Beobachtung.

3) Proc. R. Soc. 81, 278 (1908).

4) Ueber den Radiumgehalt des Meerwassers vgl. Joly, Chem. Centralbl. 1908, I, 1418; 1909, II, 1374 und Eve, ebenda 1919, II, 929.

5) Kali 1912, S. 1.

reihe wird mit einiger Wahrscheinlichkeit das Blei betrachtet. Es ist daher von Interesse, daß Blei nicht nur im unteren Zechstein¹⁾ und im Kupferschiefer (als Bleiglanz) vorkommt, sondern daß auch im älteren Steinsalz die Gegenwart dieses Metalles von Biltz und Marcus²⁾ wahrscheinlich gemacht ist.

1) Biltz und Marcus, Zeitschr. anorgan. Chemie 64, 242 (1909).

2) Ebenda S. 237. Im Sielschlamm des Meerwassers wurde Blei von Wilson Dougal, Chem. Zentralbl. 1912, I, 449, festgestellt.