

### 351. Ferdinand Henrich: Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen<sup>1)</sup>.

(Eingeg. am 2. Nov. 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

In früheren Zeiten glaubte man, daß die wallende Bewegung des Wassers bei einigen heißen Quellen Wiesbadens, durch das Sieden des Wassers bedingt werde. Im Volksmunde heißt die wärmste Quelle Wiesbadens noch heute »Kochbrunnen«. Nachdem man aber (etwa Ende des achtzehnten Jahrhunderts) gefunden hatte, daß die Temperatur dieser Quellen noch beträchtlich unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, erkannte man bald, daß das Brodeln durch Gase verursacht wird, die mit dem Wasser dem Kochbrunnen entströmen.

Der erste Chemiker, der die Gase dieser Hauptquelle analysierte, war der Hofapotheker Lade (sen.); er fand ca. 1820 darin 83.3 Volumprozent Kohlensäure und 16.7 Volumprozent »Stickgas«. K. F. W. Kastner, damals Professor für Chemie und Physik in Erlangen, nahm 1822 im Auftrage der Nassauischen Landesregierung eine vollständige chemische und physikalische Untersuchung der Quellen vor; er fand 54 Volumprozent Kohlensäure und 46 Volumprozent Stickgas in den Gasen des Kochbrunnens<sup>2)</sup>.

Diese Analyse Kastners (und ebenso seine chemische des Thermalwassers) erwies sich als falsch<sup>3)</sup>. Leopold Gmelin (damals Professor in Heidelberg) wiederholte in Gemeinschaft mit Lade sen. die Untersuchung der Gase, und sie fanden, »daß die Umfangsverminderung, welche Kali in dem über Quecksilber befindlichen Gase hervorbrachte (nach der nötigen Korrektion für Temperatur und verschiedene Höhe der Quecksilbersäule) 82.3 % betrug, was mit dem früheren Resultate von Lade fast gänzlich übereinstimmt«<sup>4)</sup>.

1849 fing dann Remigius Fresenius<sup>5)</sup> (bekanntlich vorher Liebigs Schüler und Assistent) die Gase, die gleichzeitig mit Wasser

<sup>1)</sup> Frühere Abhandlungen über diesen Gegenstand sind von mir veröffentlicht worden in: Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1757, 1905, 1011, 1907, 49; Monatsh. f. Chem. 1905, 149 ff; Physikal. Ztschr. 1907, 112.

<sup>2)</sup> Siehe G. C. W. Rullmann, »Wiesbaden und seine Heilquellen«. Für Kurgäste beschrieben. 1823, S. 144.

<sup>3)</sup> Über das Verhältnis von Kastner zu seinem Schüler Justus Liebig vergl. meine Schriften »Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren« und »Aus Erlangens chemischer Vergangenheit«. Beide in den Sitzungsberichten der Erlanger Physikalisch-medizinischen Sozietät 1903, S. 125 ff. und 1906, S. 103 ff.

<sup>4)</sup> »Bemerkungen über Wiesbadens Heilquellen« von Leopold Gmelin. Gesellschaft für Naturwissenschaft und Medizin zu Heidelberg 1825, S. 467—468.

<sup>5)</sup> Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1850, S. 177.

der Hauptquelle, dem »Kochbrunnen«, entströmen, in graduierten Zylindern auf, die er mit Quecksilber absperrete. »Nach dem Erkalten wurde unter Beobachtung des Barometerstandes und der Temperatur abgelesen, dann festes Kalihydrat in den Zylinder gebracht, welches sich in der über dem Quecksilber noch vorhandenen genügenden Menge Kochbrunnenwasser löste und die Kohlensäure absorbierte. Der von Kalilauge unabsorbierte Rückstand war Stickgas mit einer Spur von Sauerstoff«. R. Fresenius machte zwei Analysen zu verschiedenen Jahreszeiten und fand:

Am 16. Nov.:  $\text{CO}_2 = 83.2 \%$ ; Stickgas + Spur O = 16.8 %  
 » 25. Febr.: » = 79.8 » ; » + » » = 20.2 » .

Diese Volumprocente bezogen sich auf 760 mm Druck und  $70^\circ$  (Quellentemperatur).

1886 veröffentlichte R. Fresenius eine neue chemische Untersuchung des Kochbrunnens<sup>1)</sup> zu Wiesbaden und fand bei der qualitativen Untersuchung des von Kalilauge unabsorbierbaren Gases noch eine geringe Menge »leichtes Kohlenwasserstoffgas«. Eine neue quantitative Analyse des frei dem Kochbrunnen entströmenden Gases ergab, daß 100 ccm Gas von  $0^\circ$  und 760 mm Druck enthalten:

Kohlensäure . . . . . 88.800 ccm  
 Stickgas mit einer Spur Sauerstoff . . 11.147 »  
 Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . . 0.053 » .

Die Gase, welche frei mit dem Wasser aus der (zweitstärksten) Quelle des Schützenhofs austreten, hat 1886 H. Fresenius zuerst analysiert<sup>2)</sup>. Er fing das Gasmisch in einem mit dem Wasser der Quelle gefüllten Meßzylinder auf, sperrte es dann über Quecksilber ab und bestimmte durch Einbringen von Kalilauge das darin Absorbierbare. Nach der Reduktion auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck ergab sich in 100 ccm:

Kohlensäure . . . . . 38.29 ccm und 38.64 ccm  
 Stickstoff mit Spuren von Sauerstoff  
 und Kohlenwasserstoffen . . . 61.71 » » 61.36 » .

Bei der chemischen Untersuchung der drittstärksten Wiesbadener Thermalquelle, der Adlerquelle (Temp. =  $64.4^\circ$ ) durch R. und H. Fresenius im Jahre 1896 wurden die der Quelle frei entströmenden Gase nicht untersucht<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde 1886, S. 15 ff.

<sup>2)</sup> Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde 1886, S. 40—41.

<sup>3)</sup> *ibid.* 1896.

Auch aus vielen anderen Thermalquellen in Wiesbaden steigen kontinuierlich Gasblasen auf, meist indessen in relativ spärlicher Menge. Sie sind meines Wissens bisher nie analysiert worden. —

Nachdem ich 1904 gefunden hatte, daß Gas, Wasser und Sinter (Quellenabsätze) der Wiesbadener Thermalquellen radioaktiv sind, entschloß ich mich, die Gase nach einer neueren Methode zu analysieren und sie eingehender zu untersuchen. Waren doch inzwischen die Edelgase entdeckt und die Kenntnis ihrer Beziehungen zu den radioaktiven Umwandlungen angebahnt worden. Meine Resultate und Erfahrungen seien hier kurz wiedergegeben.

Beim »Kochbrunnen« und bei der »Adlerquelle« hat man Quellenbassins von mehreren Quadratmetern vor sich, und die Gassprudel sind oft 1—2 Meter vom Rande der Quelle entfernt. Zur Gasentnahme wurde zunächst eine starke Latte in die Richtung eines Sprudels gelegt und fest gebunden. Mit Hilfe eines Senkels wurde dann die Lage des Sprudels bestimmt, die Richtung der Senkelschnur auf der Latte angemerkt und an ihre Stelle eine Schnur gelegt, an der ein mit Blei beschwerter, umgekehrter Glasrichter hing. Das aus dem Trichterhals austretende Gas wurde durch eine Leitung aus Glasröhren und Gummischläuchen zu den Apparaten befördert.

Da die quantitative Bestimmung der Kohlensäure stets an den Quellen unmittelbar nach der Entnahme ausgeführt wurde, so war die Kohlensäure der Gasgemische für die weitere Untersuchung ein raumraubender Ballast. Schon früher habe ich eine Versuchsanordnung beschrieben <sup>1)</sup>, bei der man das Gas von der Hauptmenge Kohlensäure befreien und in einem Gasometer aufsammeln kann. Diese Methode ist indessen ziemlich zeitraubend. Neuerdings habe ich eine wesentlich einfachere Art des Gasaufsammelns aufgefunden, die es gestattet, in wenigen Minuten das zu erreichen, was sonst mit Vorbereitungen mehr als eine Stunde in Anspruch nahm. Statt Gasometer, Kaliflaschenkolonne und Luftpumpe nahm ich einfach größere Azotometer, die mit konzentrierter Kalilauge beschickt waren. Als zweckmäßigste Form dieser Azotometer fand ich die folgende (vgl. Figur 1, S. 4199).

An das weite Rohr *A*, das bei mir ca. 500 ccm faßte und nicht zu lang sein darf, setzt sich unten der verjüngte Teil *B* an. Von ihm zweigt sich das Ansatzrohr *C* ab, das in der angegebenen Weise umgebogen ist, und dessen vertikaler Teil 20 cm lang sein soll bei 3—4 mm lichter Weite. Am besten befestigt man diesen Teil mit Kork und Bindfaden an *A*. Mit dem Ende von *C* ist ein dickwandiger Schlauch *C'* durch Ligatur fest verbunden und kann durch die Klemmschraube 1 hermetisch verschlossen werden. Oben setzt sich an die Verjüngung von *A* ein Schlauch *D* mit Klemmschraube 2

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 26, 150 [1905].

und senkrecht umbogenem Rohr von ca. 4 mm lichter Weite an. Statt der Klemmschraube kann auch ein *A* angeschmolzener Glashahn dienen. Mit dem unteren Stutzen an *A* ist durch guten Gasschlauch das Niveaugefäß *E*<sup>1)</sup> verbunden, das gut  $\frac{3}{4}$  l faßt. Der Teil *B* wird mit Quecksilber gefüllt, in *A* und *E* kommt Kalilauge 1:2. Das Ganze wird auf einem passenden Eisengestell so montiert, daß *A* und *E* bequem auf und ab bewegt werden können.

Bei der Entnahme des Gases wird die Leitung aus Schlauch und Glasrohr, die mit dem Trichter in der Quelle in Verbindung steht, an den Schlauch *C'* angeschlossen, wobei 1 offen ist. Man füllt zuerst *A* beinahe mit Kalilauge, schließt 2 und senkt nun das Gefäß *E*. Durch die Niveaudifferenz entsteht so eine Pumpvorrichtung, die auch in den Fällen das Gas leicht nach *A* befördert, wo der Druck des Gases im Trichter sehr gering ist. Je nach der tieferen oder höheren Stellung von *E* kann man das Gas rascher oder langsamer aus der Quelle pumpen. Um die Luft aus *C* und *C'* zu entfernen, vernachlässigt man die erste Portion des hinübergepumpten Gases. Ohne *C* schließen zu müssen, hebt man *E*, öffnet bei *D* und läßt so lange Kalilauge ausströmen, bis das Winkelrohr völlig damit gefüllt ist. Man verstopft es darauf mit Gummischlauch und Glasstöpsel und senkt nun *E* so lange, bis das Gas in langsamem Strom in *A* eintritt. Ist es mit Gas gefüllt, so hebt

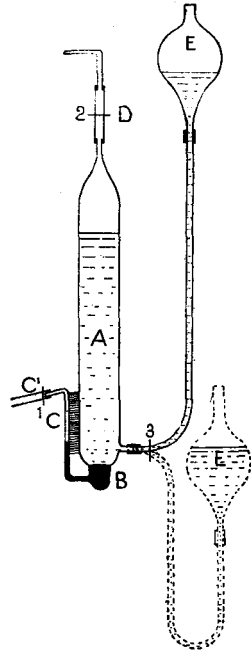


Fig. 1.

man *E* für einige Minuten, wobei das Volumen durch Absorption geringer wird, füllt dann von neuem ein und wiederholt den Prozeß des Hebens und Senkens von *E*, bis das Azotometer nur unabsorbierbares Gas enthält. Nun stellt man *E* hoch, schließt die Schraubenklemme 1 und 3 fest, verstopft *C'* noch mit einem Glasstäbchen, *E* mit einem Stopfen und läßt das Gas in das Laboratorium transportieren. Dort öffnet man 3 und läßt das Gas so unter Druck bis zum Gebrauch stehen. Bei entsprechender Verpackung kann man das Gas so auch verschicken, nur empfiehlt es sich dann, *E* aufzufüllen und durch Stopfen mit Ligatur gut zu verschließen.

Diese Methode der Gasentnahme, die ich nirgends beschrieben fand, ist äußerst einfach, erfordert wenig Zeit und gestattet auch in solchen Fällen das Gas aus dem Trichter herauszupumpen, wo es ihm nicht freiwillig entströmt. Wenn man diesen Apparat mit Quellwasser füllt, kann man natürlich auch die kohlenensäurehaltigen Gase auffangen,

<sup>1)</sup> Neuerdings verwende ich statt der Form *E* in Fig. 1 eine entsprechend große Flasche mit einem unteren, seitlichen Tubulus.

ohne starke Veränderungen in der Zusammensetzung befürchten zu müssen.

Nachdem Kohlensäure und Stickstoff schon früher in den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen nachgewiesen waren, stellte R. Fresenius<sup>1)</sup> die Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoffgas fest. Ich fand dann<sup>2)</sup>, daß in den Gasen aller von mir untersuchten Quellen kleine (bisher unbestimmbare) Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind.

Es war von vornherein wahrscheinlich, daß sich auch einige der inzwischen entdeckten Edelgase in diesen natürlichen Gasgemischen finden würden. Als ich eine Probe von in Kalilauge unabsorbierbarem Gas von Stickstoff und Sauerstoff befreite und in ein Plückersches Rohr einfüllte, war Argon mit Sicherheit spektralanalytisch nachzuweisen<sup>3)</sup>. Auf die Anwesenheit von Helium mußte man aus der von mir festgestellten Gegenwart von Radium-Emanation in den Gasen schließen. Indessen war es in obigem Rohr spektralanalytisch nicht mit Sicherheit festzustellen. Offenbar wurde sein Spektrum von dem des Argons verdeckt. Erst als ich den in Kalilauge unabsorbierbaren Teil der Gase auf Tierkohle einwirken ließ, die durch flüssige Luft gekühlt war, gelang es, daß Heliumspektrum mit allen charakteristischen Linien zu erzeugen<sup>4)</sup>.

Nachdem Ramsay die überaus merkwürdigen Zersetzungen wäßriger Metallsalzlösungen durch Radium-Emanation entdeckt hatte, war es von höchstem Interesse, auch auf die Anwesenheit von Neon in diesen natürlichen Salzlösungen zu fahnden.

Eine Methode, neben Helium Neon in Gasgemischen nachzuweisen, hat Ramsay vor einigen Jahren ausgearbeitet<sup>5)</sup>. Wenn man die Cocosnußkohle, die mit einem Gasgemisch in Verbindung steht, statt mit flüssiger Luft mit gefrorenem Äther kühlt, so werden Neon und Helium in nicht schätzbarer Menge absorbiert, während die anderen Gase verschwinden. Man sieht dann häufig schon das Spektrum beider Gase in einem angesetzten Plückerschen Rohr, kann aber beide Edelgase wieder durch Kühlen mit flüssiger Luft von einander trennen. Bei den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen war es nicht einmal nötig, die Kohle mit gefrorenem Äther zu kühlen, vielmehr trat beim Kühlen mit flüssiger Luft das Neonspektrum mit mehreren charakteristischen Linien vorübergehend auf. Die ersten Versuche wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die ich früher beschrieben habe<sup>4)</sup>. Um

1) loc. cit.

2) Monatsh. für Chem., loc. cit.

3) Monatsh. für Chem., loc. cit. 4) Physikal. Ztschr. 8, 112 [1907].

5) Proc. Roy. Soc. 76, 111 [1905].

nun das Edelgasgemisch auch an einem anderen Ort spektralanalytisch untersuchen zu können, als da, wo es entnommen wurde, und um die allmähliche Trennung der Spektren eines Gasgemisches stets zeigen zu können, habe ich folgende einfache Vorrichtung benutzt. Ein einseitig geschlossenes Röhrrchen wurde auf 2—3 cm Höhe mit trockner Cocosnußkohle gefüllt, dann eine ca. 6 cm lange dichte Schicht ausgeglühten Asbestes angefügt und darüber eine Verjüngung in das Röhrrchen geschmolzen. Dies Röhrrchen schmolz ich in der aus den Figuren ersichtlichen Weise an die üblichen Formen der Spektralröhren an (Fig. 2).

Diese Spektralröhren wurden auf der einen Seite unter Zwischenschaltung von Goldblatt und Phosphorpentoxyd mit einer Quecksilberpumpe verbunden. Auf der anderen

Seite standen sie mit Röhren in Verbindung, die Phosphorpentoxyd, Natronkalk, Kupferoxyd und met. Calcium in der üblichen Anordnung enthielten. Über sie mußte das von Stickstoff befreite, in Kalilauge unlösliche Gasgemisch streichen, wenn es in die Spektralröhren gelangte. Vorher wurden die Spektralröhren samt Kohle im Kathodenvakuum längere Zeit erhitzt. Dann wurde das Gas langsam eingelassen, auf ein Vakuum von 30—40 mm ge-

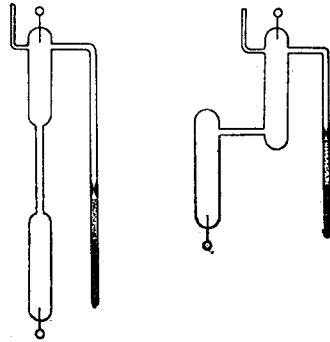


Fig. 2.

pumpt und die Spektralröhren abgeschmolzen. Unter diesem Druck geht die Entladung nur schwer durch die Röhren, und man sieht vorzugsweise das Spektrum des Argons. Beim Gas der Schützenhof-Quelle war indessen auch die gelbe Heliumlinie bereits sichtbar. Kühlt man nun das Kohleröhrrchen mit flüssiger Luft, so verschwindet das Argonspektrum mehr und mehr, die gelbe Heliumlinie wird deutlicher, und nun treten rote Linien in Erscheinung, die weder dem Spektrum des Argons noch dem des Heliums angehören. Zwei dieser Linien ließen sich mit Sicherheit messen und waren identisch mit den roten Linien ( $\lambda = 6383$  und  $\lambda = 6143$ ) des Neonspektrums. Die charakteristischen Linien des Neons im gelben und grünen Teil des Spektrums konnten nicht beobachtet werden, weil sie von denen des Heliums überstrahlt resp. überdeckt wurden. Die Herausarbeitung des reinen Neons aus dem Gasgemisch scheiterte bisher am Mangel genügender Apparate, doch dürfte seine Anwesenheit nach obigem erwiesen sein. Das oben beschriebene Neonspektrum verschwindet nach kurzer Zeit, und das des Heliums tritt nun in voller Schönheit

hervor. Beim Entfernen der flüssigen Luft von der Holzkohle erscheint dann das Neonspektrum für kurze Zeit von neuem, um bald von dem des Argons überstrahlt zu werden.

Radium-Emanation ist in den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen mit aller Sicherheit von mir nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Da ich im Sinter der Quellen Radiothorium fand<sup>2)</sup>, so prüfte ich durch besondere Versuche auf die Anwesenheit dieser Emanation in den Gasen. Sie ließ sich indessen mit den gewöhnlichen Apparaten nicht nachweisen.

Somit sind jetzt folgende Einzelgase in den Gasgemischen festgestellt, welche den Wiesbadener Thermalquellen entströmen: Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Schwefelwasserstoff, Argon, Neon, Helium, Radium-Emanation.

Für die quantitative Analyse dieser Gasgemische standen mir leider Apparate für ganz exakte Gasanalysen nicht zur Verfügung. Ich besaß nur eine Bunte-Bürette und habe mit diesem, bei genügender Übung sehr zuverlässigen Instrument, die Gase analysiert.

Nach quantitativen Analysen, die 1848, 1849, 1885 und 1906 von Fr. Lade<sup>3)</sup>, R. Fresenius<sup>4)</sup> sowie L. Grünhut unter Mitwirkung von E. Hintz<sup>5)</sup> ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß die chemische Zusammensetzung des Wiesbadener Kochbrunnenwassers in den letzten sechzig Jahren praktisch unverändert dieselbe geblieben ist<sup>6)</sup>. Da nun die älteren Gasanalysen des Kochbrunnengases erhebliche Schwankungen zeigen, so entschloß ich mich, die Gase dieser und der zwei anderen Hauptquellen mehrere Jahre hindurch zu verschiedenen Jahreszeiten auf Kohlensäure und Sauerstoff zu analysieren. Beim Kochbrunnen wählte ich den stärksten Sprudel, der etwa in der Mitte des Bassins zu Tage tritt, bei der Adler-Quelle, den stärksten nach dem Badhaus Adler-Krone gelegenen. Aus der Schützenhof-Quelle treten nur an einer Stelle Gase aus. Die Gase wurden bei den folgenden Analysen auf eine Temperatur von 20° C. gebracht und die Volumina auf 760 mm Druck umgerechnet. In den ersten Jahren analysierte ich die Gase der drei Quellen stets am gleichen Tage.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 18, 1011.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 13, 393 [1907].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 66, 170 [1848]. <sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> Jahrb. des Nassauisch. Vereins für Naturkunde 60, 31 [1907].

<sup>6)</sup> s. Grünhut-Hintz, l. c. S. 70 und Rem. Fresenius, Jahrb. des Nassauisch. Vereins für Naturkunde 47, 13 [1894].

Koch- brunnen	29. VIII. 04 CO <sub>2</sub> = 84.3 O = 0.1 Rest = 15.6	14. IX. 04 CO <sub>2</sub> = 83.3 O = 0.1 Rest = 16.6	26. IV. 05 CO <sub>2</sub> = 84.1 O = 0.2 Rest = 15.7	15. IX. 05 CO <sub>2</sub> = 84.7 O = 0.2 Rest = 15.1	15. IV. 07 CO <sub>2</sub> = 83.7 O = 0.2 Rest = 16.1	31. III. 08 CO <sub>2</sub> = 83.5 O = 0.2 Rest = 16.3	20. VIII. 08 CO <sub>2</sub> = 84.1 O = 0.2 Rest = 15.7
Adler- Quelle	29. VIII. 04 CO <sub>2</sub> = 75.2 O = 0.8 Rest = 24.0	14. IX. 04 CO <sub>2</sub> = 73.2 O = 1.0 Rest = 25.8	26. IV. 05 CO <sub>2</sub> = 77.0 O = 0.9 Rest = 22.1	15. IX. 05 CO <sub>2</sub> = 75.2 O = 0.9 Rest = 23.9	13. IV. 07 CO <sub>2</sub> = 76.6 O = 1.0 Rest = 22.4	—	19. VIII. 08 CO <sub>2</sub> = 74.2 O = 1.0 Rest = 24.8
Schützen- hof-Quelle	29. VIII. 04 CO <sub>2</sub> = 32.4 O = 0.2 Rest = 67.4	14. IX. 04 CO <sub>2</sub> = 32.3 O = 0.2 Rest = 67.5	26. IV. 05 CO <sub>2</sub> = 31.6 O = 0.2 Rest = 68.2	15. IX. 05 CO <sub>2</sub> = 33.7 O = 0.1 Rest = 66.2	20. IV. 07 CO <sub>2</sub> = 32.0 O = 0.2 Rest = 67.8	28. III. 08 CO <sub>2</sub> = 33.6 O = 0.2 Rest = 66.2	28. VIII. 08 CO <sub>2</sub> = 33.4 O = 0.2 Rest = 66.4

Man sieht aus diesen auf 760 mm und 20° bezogenen Werten, daß Schwankungen im Laufe jener vier Jahre stattfanden. Am geringsten sind sie bei der größten und ergiebigsten Quelle, dem Kochbrunnen. Sie betragen hier in den extremsten Fällen nicht ganz 1½ Volumprozent. Von den früheren Analysen der Gase des Kochbrunnens dürfte die von Gmelin und Lade aus dem Jahre 1825 deshalb die relativ genaueste sein, weil sie zur Kontrolle der Kastnerschen Werte gemacht wurde. Beide fanden den Kohlensäuregehalt »nach der nötigen Korrektur für Temperatur und verschiedene Höhe der Quecksilbersäule« zu 82.3 Volumprozent. Bei so allgemeinen Angaben über Druck und Temperatur läßt sich ein exakter Vergleich über die Zusammensetzung der Gase vor 80 Jahren nicht anstellen. Indessen sieht man, daß der Kohlensäuregehalt des Kochbrunnengases damals nicht sehr erheblich anders gewesen sein konnte wie heute.

Bei der Schützenhofquelle sind die Schwankungen des von Kalilauge absorbierbaren Gases schon etwas größere. Sie betragen in den extremsten Fällen 2.1 Volumprozent und zwar merkwürdigerweise für das gleiche Jahr. Bei der Adlerquelle fand ich als größte Differenz im Kohlensäuregehalt 3.8 Volumprozent. Es muß indessen bemerkt werden, daß in jenem Zeitraum die Umgebung dieser Quelle Änderungen unterworfen wurde.

Wie man sieht, sind diese Schwankungen nicht periodischer Natur, auch zeigt sich im Zeitraum von vier Jahren weder eine regelmäßige Ab- noch Zunahme des Kohlensäuregehaltes. Die Schwankungen finden anscheinend unregelmäßig statt. Das hat vielleicht auch darin seinen Grund, daß diese drei Hauptquellen jetzt nicht mehr ganz einheitlich sind. Man hat bei ihnen mehrere, räumlich sehr nahe gelegene Quellenausbrüche in ein gemeinsames Bassin geleitet. Im jetzigen Kochbrunnen sind z. B. 15 einzelne Wasseradern vereinigt. Untersucht man nun die verschiedenen Gassprudel, die in ein und derselben Quelle



zutage treten, so findet man auch bei ihnen Differenzen in der Zusammensetzung, selbst wenn sie unmittelbar hinter einander untersucht werden. Hierfür habe ich zwei Beispiele.

Beim Kochbrunnen sind die stärksten Gasausbrüche durch Rohr und Sammeltrichter nach der Mitte des Bassins geleitet. Dem so entstehenden Sprudel sind die Gase für obige Analysen entnommen. Außer kleineren Gasaustritten an anderen Stellen ist noch ein mäßig starker Sprudel ein wenig rechts oben vom stärksten Sprudel vorhanden. Am 14. September 1904 zeigten beide Sprudel zur selben Stunde bei 750 mm und 20° folgende Zusammensetzung:

Hauptsprudel . . . . CO<sub>2</sub> = 84.4%; O = 0.1%  
 Kleinerer Sprudel . . . » = 83.5 »; O = 0.2 ».

Bei der Adlerquelle wurde stets der größte, nach dem Badhaus zur Krone gelegene Sprudel analysiert. Am 14. September 1904 analysierte ich zur gleichen Stunde bei 750 mm und 20° auch den stärksten auf der entgegengesetzten Seite gelegenen Gasaustritt und fand für:

den Gassprudel bei der Krone . . CO<sub>2</sub> = 74.2%; O = 1.1%  
 den Sprudel auf der anderen Seite . » = 77.7 »; » = 0.6 »

Auch aus vielen anderen Wiesbadener Thermalquellen entweichen mit dem Wasser Gase, indessen nicht ununterbrochen, sondern von Zeit zu Zeit in dicken Blasen. Ich habe mir die Mühe gemacht die Gase der Quelle vom »neuen goldenen Brunnen« in der Goldgasse aufzufangen und zu analysieren. Bei 741 mm und 20° fand ich am 17. Oktober 1907:

CO<sub>2</sub> = 69.2%, O = 0.4%, CH<sub>4</sub> = 0.5%.

Wie mitgeteilt, fand R. Fresenius 1886 im Kochbrunnengase geringe Mengen Kohlenwasserstoff und bestimmte sie nach der von ihm ausgearbeiteten Methode durch Verbrennen mit Kupferoxyd<sup>1)</sup>. Bei den geringen Mengen organischer Gase, wie sie in den Wiesbadener Thermalquellen sich finden, ist diese Methode in der Tat die genaueste. Ich arbeitete nach diesem Verfahren, indem ich die der Neuzeit entsprechenden Apparate verwendete. Je 100 ccm von Kalilauge unab-sorbierbares Gas wurden in einer Bunte-Bürette abgemessen und nach scharfem Trocknen durch Natronkalk und Chlorcalcium durch ein Verbrennungsrohr mit glühendem körnigem Kupferoxyd in die Absorptionsapparate geleitet. Dann wurde mit 3–4 l trockner, kohlenwasserstoff- und kohlensäurefreier Luft nachgespült und die Absorptionsapparate nach dem Abkühlen gewogen.

100 ccm unab-sorbierbares Kochbrunnengas von 20° und 744 mm Druck: 0.0068 g CO<sub>2</sub> und 0.0056 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 339 [1864].

Kohlenstoff und Wasserstoff sind hier genau im Verhältnis des Methans vorhanden und es berechnen sich für 100 ccm Kochbrunnengas (inkl. Kohlensäure) 0.577 ccm Methan. Dieser Wert stimmt weder mit dem von R. Fresenius, der 1886 0.053 Volumprozent bei 0° und 760 mm leichtes Kohlenwasserstoffgas fand, noch mit dem von Grünhut und Hintz überein, die 1906 0.28 Volumprozent bei 20.3° und 756 mm angaben. Um sicher zu sein, daß von meiner Seite kein Fehler vorlag, leitete ich im blinden Versuch zwei Stunden lang Luft durch die Apparatur und wog Chlorcalciumrohr und Kaliapparat nachher wie vorher. Das Gewicht schwankte nur um  $\frac{1}{10}$  mg. Darauf entnahm ich 3 Tage später der Quelle von neuem Gas und analysierte es wie früher:

100 ccm von Kalilauge Unabsorbierbares von 750 mm und 20° = 0.0069 g CO<sub>2</sub> und 0.0054 g H<sub>2</sub>O.

Wieder ist das Verhältnis von C zu H das des Methans und wieder fand ich in 100 ccm Kochbrunnengas (inkl. CO<sub>2</sub>) 0.58 Volumprozent Methan.

Analog ergab sich für die Schützenhofquelle: 100 ccm unabsorbierbares Gas von 20° und 751 mm: 0.0012 g CO<sub>2</sub> und 0.0006 g H<sub>2</sub>O. Gef.: In 100 ccm Gas (+ CO<sub>2</sub>) 0.45 ccm CH<sub>4</sub> bei 751 mm und 20°.

Adlerquelle: 100 ccm Unabsorbierbares von 752 mm und 20°: 0.0068 g CO<sub>2</sub> und 0.0045 g H<sub>2</sub>O. Gef.: 100 ccm Quellengas (inkl. CO<sub>2</sub>) 0.84 ccm CH<sub>4</sub> bei 752 mm und 20°.

Gas des Neuen goldenen Brunnens (Goldgasse). 100 ccm Unabsorbierbares von 20° und 741 mm: 0.0029 g CO<sub>2</sub> und 0.0027 g H<sub>2</sub>O. Gef.: 100 ccm Quellengas (inkl. CO<sub>2</sub>) von 741 mm und 20°; 0.49 ccm CH<sub>4</sub>.

Um quantitativ den Gehalt von Edelgasen zu bestimmen, mischte ich abgemessene Mengen des von Kalilauge nicht absorbierbaren Gases mit einem Überschuß von Sauerstoff. Durch je 50 ccm dieses über verdünnter Natronlauge befindlichen Gemisches ließ ich die Funken eines großen Induktoriums so lange hindurchschlagen, als noch Volumverminderung eintrat. Dann wurde der Rest des Gemisches jedesmal in gleich großen Portionen zugegeben und bis zur völligen Volumkonstanz gefunkt. Nachdem der überschüssige Sauerstoff absorbiert war, füllte ich das Gemisch der Edelgase in die Bürette und maß das Volum über Wasser.

Zur quantitativen Trennung des Argons vom Neon und Helium fehlten mir bisher die nötigen Apparate. Der Gehalt an Radium-Emanation schwankt bei allen Quellengasen fortwährend. Darüber wird a. a. O. ausführlich berichtet werden.

Die Gesamtanalyse für die Gase der drei Wiesbadener Hauptquellen stellt sich danach wie folgt:

Kochbrunnen. $t = 68.7^{\circ}$ . Stärkste Quelle. Analyse vom 15. IV. 1907 (750 mm, $20^{\circ}$ ). Von KOH Absorbierbares = 84.8 Vol.-Proz. O = 0.2   » N = 12.7   » CH <sub>4</sub> = 0.6   » Edelgas (inkl. Emanation) = 1.7   »	Schützenhofquelle. $t = 49.2^{\circ}$ . Zweitstärkste Quelle. Analyse vom 20. IV. 1907 (751 mm, $20^{\circ}$ ). Von KOH Absorbierbares = 32.4 Vol.-Proz. O = 0.2   » N = 62.05   » CH <sub>4</sub> = 0.45   » Edelgas (inkl. Emanation) = 4.9   »
---	--

Adlerquelle.  $t = 64.6^{\circ}$ .  
 Drittstärkste Quelle.  
 Analyse vom 13. IV. 1907 (750 mm,  $20^{\circ}$ ).  
 Von KOH Absorbierbares = 77.6 Vol.-Proz.  
     O = 1.2   »  
     N = 18.4   »  
     CH<sub>4</sub> = 0.8   »  
 Edelgas (inkl. Emanation) = 2.0   »

Eine Messung der Gasmengen, die mit dem Wasser frei diesen Quellen entströmen, ist bisher noch nicht gemacht worden. Wollte man bei der Adlerquelle eine solche Messung vornehmen, so müßte man besondere, der Quelle angepaßte, nur mit Aufwand herzustellende Vorrichtungen anbringen lassen. Darum wurde hier von einer Gasmessung abgesehen. Beim Kochbrunnen konnte ich nur das Gas messen, das dem mittleren, größten Sprudel entströmt. Es ist bei weitem die Hauptmenge. Am leichtesten gelang die Gasmessung bei der Schützenhofquelle.

Die Mengen der den Quellen entströmenden freien Gase schwanken mit dem Luftdruck. Die folgenden Messungen der Gasmengen können nur auf angenäherte Genauigkeit Anspruch machen.

Bei der Schützenhofquelle fand ich, daß am 15. September 1908 bei 749 mm Barometerstand in einer Stunde 80 l Gas frei austraten. Danach entwichen damals pro Stunde rund 50 l Stickstoff, 26 l Kohlensäure, 4 l Edelgas, 0.36 l Methan und 0.16 l Sauerstoff in die Luft.

Dem Hauptsprudel des Kochbrunnens entströmten Ende September 1908 bei 762 mm Druck in einer Stunde 480—500 l Gas. Danach beförderte er damals pro Stunde rund 425 l Kohlensäure, 64 l Stickstoff, 8.5 l Edelgas, 3 l Methan und 1 l Sauerstoff in die Luft.

Was nun die Herkunft der Gase anbetrifft, die mit dem Wasser den Wiesbadener Thermalquellen entströmen, so kann man darüber nur Vermutungen aufstellen, die indessen bis zu einem bestimmten Grade der experimentellen Prüfung zugänglich sind. Über die Frage,

ob die entweichende Kohlensäure vulkanischen oder anderen Ursprungs ist, habe ich keine Anhaltspunkte finden können. In Bezug auf den Stickstoff wird bei den Quellen angenommen, daß er der Luft entstammt<sup>1)</sup>.

Das Wiesbadener Kochbrunnenwasser zeigt eine merkwürdige Konstanz in seiner Zusammensetzung. R. Fresenius, sowie Grünhut und Hintz haben an der Hand von Analysen gezeigt, daß im Laufe eines halben Jahrhunderts keine wesentlichen Änderungen in der Zusammensetzung des Kochbrunnenwassers nachweisbar sind, und ähnlich ist es mit der Temperatur. Das beweist, daß dies Thermalwasser von atmosphärischen Niederschlägen nicht direkt beeinflusst wird und aus größerer Tiefe kommen muß.

In der Zusammensetzung der Gase des Kochbrunnens habe ich, wie oben mitgeteilt, im Laufe von vier Jahren Schwankungen beobachtet. Sie sind indessen so gering, daß eine starke Beeinflussung von atmosphärischer Luft nicht stattfinden kann. Das ist auch noch aus einem anderen Grunde unwahrscheinlich. Das Wiesbadener Thermalwasser ist relativ reich an Eisenoxydulcarbonat und dadurch leicht oxydierbar. Sowie es mit Luft in Berührung kommt, beginnen sich gelbliche Oxyde, die vorzugsweise Eisen enthalten, abzuscheiden. Beim Verlust an Kohlensäure gesellt sich zu ihnen noch kohlensaurer Kalk, als Arragonit u. a. Carbonate. Dadurch bedeckt sich das Wasser mit einer Haut (Sinter), die die Wärme schlecht leitet und häufig einen guten Abschluß gegen Luft bedingt. Wenn das Wasser in Röhren abfließt, setzen sich in diesen allmählich rinnenförmige Sinterlamellen mit sehr feiner Schichtung ab, die so dicht sind, daß sie die Luft nicht durchlassen.

Wenn nun das Thermalquellenwasser auf seinem Wege nach oben mit atmosphärischer Luft in Berührung käme, so müßte sich Sinter abscheiden und den Luftzutritt bald verstopfen. Solche Beispiele, daß eine Quelle den Kanal, durch den sie aus der Tiefe zur Oberfläche emporsteigt, selbsttätig dichtet, sind in der geologischen Literatur vielfach zu finden<sup>2)</sup>.

Eine weitere Möglichkeit für die Herkunft der Gase wäre die, daß das Wasser Gas aus den Gesteinen aufnimmt, die es im Aufsteigen durchfließt und zersetzt.

Die Wiesbadener Thermalquellen treten aus dem Taunusgebirge aus, das in der Hauptsache aus Serizitschiefern, Phylliten und Quarziten besteht. Außerdem tritt in der Nähe von Wiesbaden, bei Nau-

<sup>1)</sup> Keilhack, Deutsches Bäderbuch, S XXIII.

<sup>2)</sup> S. auch Keilhack, l. c. S. 27.

rod, Basalt zu Tage. Alle diese Gesteine werden durch kaltes, kohlen-säurehaltiges Wasser schon im Laufe von wenigen Tagen merklich angegriffen, besonders leicht aber der Basalt. Ich prüfte deshalb die Gesteine, die den geologischen Charakter Wiesbadens bedingen, auf ihren Gehalt an Gasen und kam zu überraschenden Resultaten. Alle Gesteine geben beim Erhitzen für sich Gase ab, die, soweit bis jetzt geprüft wurde, aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Helium bestehen. Wesentlich mehr Gas entsteht, wenn man die Gesteine mit Kaliumbisulfat erhitzt. Um so ziemlich das Maximum der Gasabgabe zu bestimmen, machte ich einen Versuch mit der Apparatur der Stickstoffbestimmung nach dem Prinzip von Dumas. 15 g fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Gestein wurden mit 30 g Kaliumbisulfat innig gemischt und in ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr so eingefüllt, daß es nur bis zur halben Höhe damit bedeckt war. Auf der einen Seite stand das Rohr mit einem guten Kohlensäureapparat, auf der anderen mit einem Azotometer in Verbindung. Nachdem die Luft gut verdrängt war, wurde die Kohlensäure abgestellt und das Gemisch bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Unter lebhaftem Schäumen zersetzte sich das Gestein und entband Gas, das mit Kohlensäure in das Azotometer getrieben wurde. Aus 15 g Serizitschiefer wurden so 8.1 ccm Gas von 756 mm Druck und 16° erhalten. Dies war indessen noch nicht die Gesamtmenge, da das Rohr vor dem völligen Übertreiben des Gases sprang. Von diesen 8.1 ccm Gas waren 2.6 ccm durch alkalische Pyrogalllösung absorbierbar. Die übrigen 5.5 ccm bestanden vorzugsweise aus Stickstoff neben geringen Mengen Argon und Helium. Neon ist vielleicht auch vorhanden, war aber bisher nicht nachweisbar.

15 g Basalt von Naurod lieferten unter gleichen Umständen wesentlich weniger Gas, nämlich 5.4 ccm bei 758 mm und 16°, von denen 1.4 ccm Sauerstoff waren.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß dem pulverförmigen Gemisch auch nach dem genügenden Durchleiten der Kohlensäure noch Luft adhärirte, machte ich folgenden Versuch: Ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr wurde auf der einen Seite wieder mit dem Kohlensäureapparat verbunden. Auf der anderen Seite setzte ich in den Gummistopfen ein T-Rohr, dessen gerader Schenkel mit dickem Schlauch und Ligaturen mit dem Azotometer verbunden war. Das Zweigrohr verband ich mit einer Quecksilberluftpumpe. Dieser Teil wurde zunächst abgeschlossen und die Luft im Rohr in der üblichen Weise durch Kohlensäure verdrängt. Dann wird die Verbindung nach dem Kohlensäureapparat und dem Azotometer hermetisch geschlossen, die Quecksilberpumpe in Gang gesetzt und das Verbren-

nungsrohr bis auf wenige Millimeter leer gepumpt. Nachdem dann die Verbindung zur Quecksilberpumpe geschlossen und das Rohr wieder mit luftfreier Kohlensäure gefüllt war, wurde wieder ausgepumpt, wieder eingelassen und dieser Prozeß etwa fünfmal wiederholt. Dann schloß ich nach der Luftpumpe hermetisch ab und leitete wieder Kohlensäure durch das Rohr in das Azotometer, wo die Bläschen jetzt so klein waren, daß auch nach viertelstündigem Durchleiten keine meßbare Menge Gas mehr vorhanden war. Diesmal befanden sich 45 g eines fein gepulverten Gemisches von 15 g Serizitschiefer und Phylliten und 30 g Bisulfat im Rohr. Es entstanden beim Erhitzen 6.8 ccm eines Gases (gemessen bei 761 mm und 13°), das frei von Kohlensäure und Sauerstoff war. Letzterer war anfangs vorhanden, aber dann durch alkalische Pyrogalllösung absorbiert worden. Die spektralanalytische Untersuchung ergab, daß diese 6.8 ccm in der Hauptmenge aus Stickstoff bestanden, daneben waren bis jetzt Argon und Helium nachweisbar.

Die Gesteine stammten aus einem Stollen 2 Stunden von Wiesbaden.

Es ist somit sehr wohl möglich, daß Sauerstoff, Stickstoff und Edelgase aus den vom Wasser durchflossenen und dabei zersetzten Gesteinen aufgenommen werden. Der Sauerstoff wird dabei größtenteils zur Oxydation des Eisenoxydulcarbonats verwendet, die anderen Gase gelangen mit der Kohlensäure nach oben. Vermutlich werden die Gesteine erst allmählich ihres Gasgehaltes beraubt, in dem Maße als sie vom Wasser zersetzt werden. In welcher Art die Gase, in den Gesteinen enthalten sind, das muß die weitere Untersuchung lehren.

Diese Untersuchung wurde in den Oster- und Herbstferien der letzten Jahre im chemischen Laboratorium des Realgymnasiums zu Wiesbaden ausgeführt. Es stand mir dafür eine Subvention der Kgl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung.

Erlangen, den 29. Oktober 1908.