

Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität.

(I. Mitteilung)

von

Ferdinand Henrich,

Privatdozent an der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1904.)

Inhalt: Geologisches. Die Quellsenpalte. Der Faulbrunnen und seine Beziehung zu den Thermalquellen. — I. Die Gase. Entnahme und Analyse der Gase. Nachweis ihrer Radioaktivität, *a)* auf photographischem, *b)* auf elektrometrischem Wege. Vorhandensein einer Emanation. Apparat zur Entfernung des Stickstoffs aus dem Gasgemisch. Spektrum des von Stickstoff befreiten Gases. — II. Das Wasser und eine Methode zur Bestimmung seiner Radioaktivität. — III. Die Sinter und der Rückstand des Wassers. Eigenart der Sinterbildung. Radioaktivität der Sinter.

Geologisches. Wiesbaden liegt auf der Grenzscheide zwischen dem sogenannten Mainzer Becken und dem Taunusgebirge. Beide gehören völlig verschiedenen geologischen Epochen an. Während man die Taunusgesteine der paläozoischen, speziell unterdevonischen Formation zurechnet, stammen die Ablagerungen des Mainzer Beckens aus der Tertiärzeit.

Die Schichten der Taunusgesteine sind nicht mehr horizontal gelagert, sondern so aufgerichtet, daß sie in der Regel mit 60 bis 90° gegen Norden einfallen. Das Streichen geht parallel mit dem Kamme des Gebirges, also vom Niederwald nach dem Feldberg, d. i. von WSW nach ONO. In der näheren Umgebung Wiesbadens zeigen die Taunusgesteine bedeutende Abweichungen von der normalen Streichrichtung. Vermutlich

fanden bei der Bildung des Wiesbadener Kesseltales starke Störungen der schon aufgerichteten Taunusschichten statt. Im Norden und Nordwesten der Stadt stehen die Serizitgneise an, weiter entfernt folgen die Serizitschiefer und den Kamm des Gebirges bildet der Taunusquarzit (Grauwacke). An der Grenze zwischen Schiefen und Quarzit entspringen die Bäche und viele Quellen der näheren Umgebung Wiesbadens.

Von den Quarzitzügen sind die Quarzgänge des Taunus wohl zu unterscheiden. Es ist geradezu charakteristisch für das Taunusgebirge, daß es sehr häufig von Quarzgängen und -bändern durchsetzt ist. Sie finden sich von winziger Größe bis zu der bedeutenden Mächtigkeit von 20 bis 25 *m*. Die größten Quarzgänge sind bei Georgenborn, am Neroberg und dem Dorfe Naurod entblößt. Während der erste und der dritte einige Stunden von Wiesbaden entfernt sind, erstreckt sich der mittlere bis in die Stadt hinein. Er streicht mit $h\ 10^3/8$ von NW nach SO und 67° westlichem Einfallen und geht mehrfach unterbrochen und verschoben vom Neroberg durch den schon von den Bauten der Stadt bedeckten Röderberg. Ganz in der Nähe der Thermalquellen ist er mehrfach bloßgelegt worden und die meisten der Thermalquellen treten in einem sandigen Quarzkiesboden zu Tage, der, wie es scheint, denselben Quarz enthält, aus dem der Gang besteht. Dieser Quarzgang ist es, der nach Fridolin Sandberger's Ansicht die Verwerfungsspalte ausfüllt, an deren Ostseite die Wiesbadener Thermalquellen austreten. Ganz dürfte das nicht stimmen, denn man hat den Quarzgang in der Nähe der Schützenhofquelle nur in einer Mächtigkeit von 2 *m* aufgedeckt, während die Längslinie des Thermalquellengebietes 400 *m* beträgt.

Noch ist ein Basaltvorkommen zu erwähnen, das sich an verschiedenen Stellen in der Nähe Wiesbadens zeigt. Es tritt in einer Entfernung von 2 bis 3 Stunden von der Stadt besonders bei Naurod zu Tage, wurde in geringerer Mächtigkeit aber auch in Sonnenberg (eine Stunde von Wiesbaden) etc. beobachtet. Verschiedentlich wurde auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Thermen und Basalt hingewiesen.

Die Tertiärschichten des Mainzer Beckens liegen über dem Niveau des Thermalquellengebietes und alles deutet darauf

hin, daß die heißen Quellen aus dem mit Quarz durchsetzten Serizitgneis hervortreten. Letzterer ist aber im Thermalquellengebiet von einer bereits sehr starken Sinterschicht überlagert.

Da sowohl die Thermal- wie auch viele Süßwasserquellen in und um Wiesbaden stark radioaktiv sind, lag es nahe, zu prüfen, ob diese Eigenschaft ihnen von den Gesteinen, mit denen sie in Berührung kommen, mitgeteilt wird. Zuerst prüfte ich den Basalt, weil er wohl aus der größten Tiefe stammt; aber eine Probe, die vor etwa drei Monaten in dem Basaltbruch von Naurod von der Hauptmasse abgebrochen wurde, erwies sich als völlig inaktiv. Möglich, daß die Wiesbadener Thermalquellen ihre Wärme dem Basalt verdanken, die Radioaktivität scheint nicht daher zu stammen. Auch Serizitgneis, Phyllite, Gangquarz und tertiärer Sandstein wirkten nicht auf das Elektroskop. Es sollen indessen noch mehr Gesteinsproben, besonders solche aus der Nähe der Quellen geprüft werden.

Die Hauptthermalquellen Wiesbadens sind der Kochbrunnen (mit 68.7° C. und 367 l in einer Minute), die Adlerquelle (mit 64.4° C. und 147 l in einer Minute) und die Quelle des Schützenhofs (49.2° und 180 l in einer Minute). Diese drei Quellen liefern in einer Minute mehr Wasser als alle übrigen zusammen, die in der gleichen Zeit 647 l auswerfen. Es ist gewiß kein Zufall, daß die drei Hauptquellen genau in einer geraden Linie liegen, die eine Richtung von SW nach NO hat und ziemlich genau mit dem Streichen der Taunusschichten parallel läuft. Auf dieser Linie liegen aber noch zwei andere Thermalquellen, nämlich die des Hôtels zum »Spiegel« (mit 66.2° und 67 l in einer Minute), ganz in der Nähe des Kochbrunnens und die unbedeutende des »goldenen Brunnens« (64° C. und 7 l in einer Minute), unmittelbar bei der Adlerquelle.

Alle diese Quellen liegen auch in beinahe derselben Höhe über dem Amsterdamer Pegel, während die sämtlichen anderen in tieferem Niveau entspringen.

Die größte Entfernung jener Geraden von dem Kochbrunnen zur Schützenhofquelle beträgt 400 m. Verlängert man sie nach Südwesten, so schneidet sie in einer Entfernung

von zirka 700 *m* den Faulbrunnen,¹ eine Halbtherme von 14° C. Diese Quelle enthält dieselben chemischen Bestandteile wie die Thermalquellen, nur in wesentlich geringerer Menge.² E. Winter, der beste Kenner der Wiesbadener Quellen in technischer Hinsicht, hat deswegen die Vermutung ausgesprochen, daß der Faulbrunnen »an einer Stelle der Felsenspalte entspringt, welche von den Kieslagern des Wellritz-baches überdeckt ist und mit den weiter oberhalb gelegenen Kieslagern in Verbindung steht. Letztere führen süßes Wasser und mengen sich mit den Thermalwassern.«³

Dem stand aber die Tatsache entgegen, daß das Faulbrunnenwasser sich von dem der Thermalquellen durch einen deutlichen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff unterscheidet. Die Menge desselben ist freilich so gering, daß sie quantitativ nicht hat bestimmt werden können. Auch die heißen Quellen enthalten nach den Angaben von H. und R. Fresenius Schwefelwasserstoff »in unwägbaren Spuren«;⁴ in ihrem Geschmack und Geruch erinnern sie aber nicht entfernt so deutlich an jenes Gas wie der Faulbrunnen.

Wie ist es nun möglich, daß ein verdünntes Thermalwasser bei viel niedrigerer Temperatur stärker nach Schwefelwasserstoff riechen und schmecken, also offenbar mehr Schwefelwasserstoff enthalten kann als ein unverdünntes? Es wäre freilich denkbar, daß der viel schwächere Geruch und Geschmack des Thermalquellenwassers nach Schwefelwasserstoff von einem Überwiegen der Kohlensäure herrühre, die selbst stark auf Nase und Zunge wirkend, jenen gewissermaßen verdeckt. Aber das Faulbrunnenwasser enthält etwa

¹ In älteren Schriften über Wiesbaden findet man angegeben, daß in der Nähe der Stelle, wo der Faulbrunnen ausläuft, mehrere Quellenausbrüche waren. Dieselben sind aber jetzt so überbaut, daß man nicht mehr an sie gelangen kann.

² W. d'Orville und W. Kalle, Analyse der Faulbrunnenquelle zu Wiesbaden. Jahrb. des Vereins für Naturk. im Herzogtum Nassau, 1857.

³ E. Winter, Die Thermalquellen Wiesbadens in technischer Beziehung. München, Ackermann, 1880, p. 16.

⁴ Jahrbücher des Vereins für Naturkunde, 1886, p. 14 und 44, sowie 1897.

dieselbe Menge freier Kohlensäure wie das Wasser der heißen Quellen.¹

Darum glaubte man, daß das Plus an Schwefelwasserstoff im Faulbrunnenwasser von der Zersetzung des Moorbodens des Wellritztals, in dem die Quelle entspringt, oder von organischen Abwässern der nahen Kaserne herrühre, eine Annahme, die aber nach Untersuchungen von d'Orville und Kalle² wenig Wahrscheinlichkeit hat. Auch E. Winter³ glaubt, daß der Schwefelwasserstoffgehalt allen unseren Thermalquellen zukommt.

So lange man die Menge des Schwefelwasserstoffs im Thermalwasser betrachtet, ist der höhere Gehalt des Faulbrunnens im Vergleich zu den Thermen allerdings kaum zu erklären.⁴ Mit dem Wasser treten aber auch stets Gase aus den heißen Quellen aus und als ich diese auf Schwefelwasserstoff untersuchte, war es mir ein Leichtes, ihn nachzuweisen. Wenn man einen kräftigen Strom der Gase des Kochbrunnens, der Adler- und Schützenhofquelle durch Metalllösungen leitet, werden bereits nach wenigen Stunden wägbare Mengen von Schwefelmetall gefällt, aus dem ich Schwefel abscheiden und anzünden konnte.

Nun ist es ohneweiters begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff jener Gase, die dazu in jener Gegend wesentlich ärmer an Kohlensäure sind als im Kochbrunnen, von verdünntem und kaltem Thermalwasser stärker absorbiert wird als von dem nicht oder wenig verdünnten der heißen Quellen. Leider läßt sich ein einwandfreier experimenteller Nachweis hiefür nicht mehr erbringen, da die ursprünglichen Austrittsstellen des Faulbrunnens völlig zugebaut sind. Das süße Wasser des Wellritztals hat jedenfalls weder Geschmack und Geruch noch einen ähnlichen Salzgehalt wie der Faulbrunnen.

¹ R. Fresenius, Jahrb. des nassauischen Vereins für Naturkunde, p. 21.

² L. c. p. 1 und 2.

³ L. c. p. 16.

⁴ Eine chemische Bindung ist auch nicht wahrscheinlich und ist schwer zu diskutieren.

Das Quellengebiet des Kochbrunnens und der Adlerquelle wird durch große gemauerte Bassins umschlossen. Dampfend sprudelt das Wasser aus diesen Becken hervor, so daß man glaubt, es siede. Das ist indessen nicht der Fall, denn die Temperatur des Kochbrunnens beträgt $68 \cdot 8^\circ \text{C}$., die der Adlerquelle $64 \cdot 4^\circ \text{C}$. Die wallende Bewegung wird vielmehr durch aufsteigende Gase verursacht, welche man vermittels eines übergestülpten Trichters ableiten kann.

Da diese Gase überall da heraustreten, wo auch das Wasser emporsprudelt und sich in senkrechter Richtung nach oben bewegen, so projizieren sie gewissermaßen ein Bild der Ausbruchsstelle auf den Quellenspiegel. Im Kochbrunnen freilich tritt der Hauptgasstrom in einem kleineren, seitlich eingebauten Bassin aus und wird durch ein Rohr nach der Mitte des Bassins geleitet. An der Adlerquelle aber hat Kunst den natürlichen Quellenausbruch noch nicht verändert und hoffentlich bleibt dies interessante Naturschauspiel auch fernerhin so erhalten, wie es ist.

Das Bassin der Adlerquelle hat die Form eines länglichen Sechseckes. Faßt man die Stellen, wo das Gas heraussprudelt, näher ins Auge, so bemerkt man, daß es unter den vielen oft drei und mehr Stellen gibt, die genau oder fast genau in einer geraden Linie liegen. Die längste der so konstruierten Linien fällt ziemlich genau in die Richtung der großen Verwerfungsspalte, von der oben die Rede war. In dem folgenden Bilde, das keineswegs Anspruch auf absolute Richtigkeit machen kann, ist der durch das Gas projizierte Quellenausbruch dargestellt. Die Punkte bedeuten die Austrittsstellen des Gases (siehe Fig. 1).

Es ist nicht unmöglich, daß sich früher da Spalten und Risse befanden, wo jetzt Gas und Wasser aus jenen Löchern, die in einer Linie liegen, hervorsprudelt. Damals quoll es wohl auch reichlicher hervor als jetzt. Allmählich aber versinterten die Spalten so, daß nur noch Löcher übrig blieben.

Die natürlichen Quellenausbrüche der Schützenhofquelle wurden durch seitliche Zuflußkanälchen auf einen kleinen Raum konzentriert und so quillt jetzt das Wasser aus einer großen Sandsteinschale.

Schon früh haben die heißen Quellen Wiesbadens das Interesse der Chemiker erregt. Bereits im Jahre 1800 gibt G. H. Ritter in seinen »Denkwürdigkeiten der Stadt Wiesbaden«, p. 20 ff., eine qualitative und p. 209 ff. eine quantitative Analyse der »reichhaltigsten Quelle« Wiesbadens, also ohne Zweifel des Kochbrunnens. Außer Kochsalz wies er Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Natron, Calciumsulfat, kohlensaures Eisen und freie Kohlensäure nach. Drei Jahre später zeigte er, daß das Wasser auch Stickgas enthält.

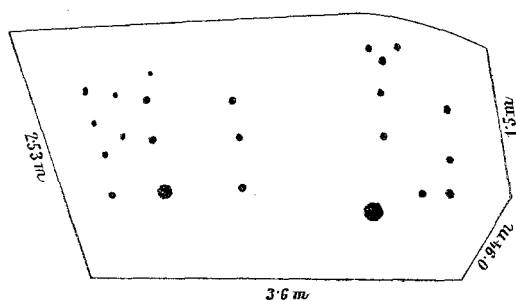


Fig. 1.

Im Jahre 1820 wurde der Kochbrunnen von Lade sen., 1822 und 1838 von Kastner, dem Lehrer Liebig's, 1839 von Jung, 1847 von Fiquier und Mialhe und Lade jun. untersucht, bis 1849 Remigius Fresenius seine Analysen der Thermalquellen mit der Untersuchung des Kochbrunnens begann. Von ihm, seinem Sohne Heinrich und mehreren Schülern wurden in den Jahren 1849 bis 1896 die meisten Wiesbadener Thermalquellen nach einheitlichen Methoden analysiert, wobei natürlich das Hauptgewicht auf das Wasser gelegt wurde. Augenblicklich sind die Herren Grünhut und Hintz im Fresenius'schen Laboratorium damit beschäftigt, das Kochbrunnenwasser von neuem zu analysieren. Darum wurde das Wasser bei der folgenden Untersuchung nur so weit als unbedingt notwendig war, berücksichtigt.

Bereits im Frühjahr dieses Jahres fand ich, daß besonders die Gase der Wiesbadener Thermalquellen stark radioaktiv

sind.¹ Inzwischen wurde festgestellt, daß auch das Wasser und die Sinter bedeutende Aktivität besitzen. Die Beschäftigung mit den Gasen hat nun eine Reihe bisher noch unbekannter chemischer Einzelheiten ergeben, die im folgenden zuerst mitgeteilt werden.

I. Die Gase.

Entnahme der Gase. Die Quellenbassins des Kochbrunnens und der Adlerquelle sind viele Quadratmeter groß und der Quellenspiegel liegt ziemlich tief. Die Austrittsstellen des Gases sind außerdem nicht sehr nahe den etwa 1 m hohen Umzäunungen. Darum war die Gasentnahme in der üblichen Weise nicht möglich. Ich legte zunächst eine starke Latte so über das Gitter, daß sie in die Richtung eines Sprudels fiel. Dann wurde ein Senkel über die Latte gelegt und der Ort des Sprudels bestimmt. Nachdem die Lage der Schnur auf der Latte markiert und letztere festgebunden war, wurde der Senkel entfernt und in seine Lage ein Trichter gebracht, der

mit einem Bleiringe beschwert war. Oben besaß der Trichter eine aus Glasröhren und Schlauch bestehende Ableitung. Als der Trichter den Sprudel bedeckte, war bald ein kräftiger Gasstrom an der Ableitung zu bemerken.

Als Gasometer benützte ich zweifach tubulierte Glasflaschen von 5 l Inhalt und beistehender Form (Fig. 2).

Oben und unten sind die Tuben durch Gummistopfen mit Glas- oder Messinghähnen verschlossen. Vor dem Versuch wird

ein solcher Gasometer mit Wasser angefüllt, dann *b* mit der Gasquelle verbunden und *a* vorsichtig geöffnet. Je nach der

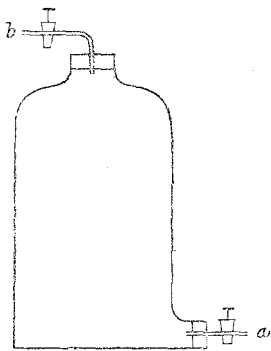


Fig. 2.

¹ Chemiker-Zeitung, 1904, p. 575.

Stärke des Sprudels dringt das Gas von oben nach unten mehr oder weniger rasch in die Flasche ein.

Später erwies es sich als zweckmäßig, das Gas schon an der Quelle möglichst von der Kohlensäure zu befreien. Darum wurde ein System von drei dreifach tubulierten Woolf'schen Flaschen, die zusammen einen Inhalt von etwa 2 l hatten, an den Gas entsendenden Trichter angeschlossen. Zunächst wurde das Gas durch die leeren Flaschen geleitet, bis die Luft verdrängt war, dann durch den dritten Tubus Kalilauge (2:3) bis mindestens zu drei Viertel Höhe der Waschflasche eingefüllt und der Tubus gut verstopft. Nun war es freilich nötig, das Gas anzusaugen und dies geschah dadurch, daß bei *a* das Wasser abgesaugt wurde. Wo eine Wasserleitung in der Nähe war, benützte ich natürlich eine Wasserluftpumpe, wo aber Wasserhähne in der Nähe der Quellen fehlten, wurde eine jener kleinen handlichen Pumpen benützt, die Liebig bei der Elementaranalyse verwendete.¹

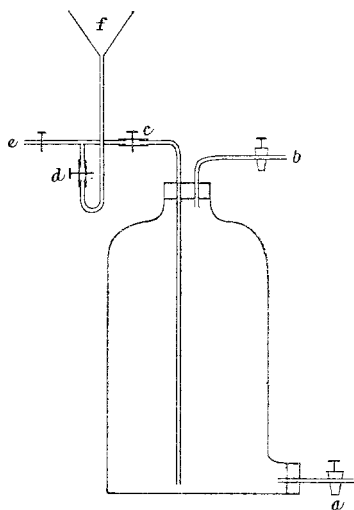


Fig. 3.

Um alle Luft aus den Woolf'schen Flaschen wegbringen zu können und schließlich im Gasometer nur aus der Quelle stammendes Gas zu haben, verwendete ich Gasometer der nebenstehenden Form (Fig. 3).

Zunächst füllt man diesen Gasometer und alle seine Teile mit kaltem Thermalwasser, indem man *e* und *a* schließt, *d*, *c*, *b* öffnet und durch *f* so lange Wasser nachfließen läßt, bis es aus *b* ausfließt. Dann schließt man *b* und *c*, öffnet *e*, um auch

¹ Liebig, Anleitung zur Analyse organ. Körper, p. 14; Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, Bd. II, p. 21 (1877 bis 1887).

dieses Rohr mit Wasser zu füllen. Ist das geschehen, so wird *e* mit den Flaschen, welche Kalilauge enthalten, verbunden und nun *a* mit der Saugpumpe verbunden. Durch Regulierung des Hahnes an *a* sorgt man dafür, daß das Gas in langsamem Strome in den Gasometer eintritt. Sind 1 oder 2 l im Gasometer, so wird dies lufthaltige Gas in der folgenden Weise wieder entfernt. Man schließt *a* und *e*, öffnet *d* und *b* und läßt aus dem Reservoir *f* kaltes Quellenwasser so lange nachfließen, bis es aus *b* austritt. Dann werden *b* und *d* wieder geschlossen, erst *a*, dann *e* geöffnet, das Einfüllen und Wiederauslassen des Gases wiederholt und dann der Gasometer mit Gas angefüllt. Ist das geschehen, so schließt man *a*, nach kurzem Warten auch *e*, erzeugt durch Öffnen von *d* einen geringen Überdruck, schließt dann auch diesen Hahn und nimmt den Gasometer fort, um einen neuen anzusetzen. In dieser Weise füllte ich beim Kochbrunnen stets drei Gasometer von je 5 l Inhalt und auch bei dem relativ hohen Kohlensäuregehalt dieser Quelle (86%) zeigte das Gas des letzten Gasometers nur noch 3 bis 5% davon. Das Gas des ersten Gasometers aber war so gut wie frei von Kohlendioxyd. Man kann die Absorption der Kohlensäure in den Woolf'schen Flaschen an deren Erwärmung sehr gut verfolgen. So lange die Lauge absorbiert, ist sie heiß, erkaltet aber, wenn die Absorption zu Ende ist.

Die im Kochbrunnenwasser gelösten Gase hat Ritter¹ bereits am Anfange des vorigen Jahrhunderts analysiert. 1800 fand er Kohlensäure, 1803 Stickgas darin.²

Das aus dem Kochbrunnen frei aufsteigende Gas wurde circa 1820 von Lade sen. analysiert. Er fand:

Kohlensäure	83·3%
Stickgas	16·7

Dr. Kastner fand etwa 1823 stark davon abweichende Werte ($\text{CO}_2 = 54\%$, Stickgas = 46%), allein eine von Lade

¹ L. c. p. 213.

² »Stickgas in den Quellen von Wiesbaden« in »Kurze medizinische Neuigkeiten«, 1803.

und L. Gmelin gemeinsam 1825 ausgeführte neue Analyse der Gase ergab:

Kohlensäure.....82·3%
Stickgas.....17·7,

also eine Bestätigung von Lade's Werten.

Fresenius fand im November 1849 bei 15° C. und 760 *mm* Barometerstand: 78·8% Kohlensäure und 21·2% Stickstoff neben einer Spur Sauerstoff. Im Jahre 1885 entdeckte er auch noch ein wenig »leichtes Kohlenwasserstoffgas« und veröffentlichte folgende Analyse:¹

100 *cm*³ Gas enthalten:

Kohlensäure88·800%
Stickgas mit einer Spur Sauerstoff11·147
Leichtes Kohlenwasserstoffgas 0·053

Wie oben bereits erwähnt, enthält das Gas auch noch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, die ich aus Mangel an einem genügend genauen Gasmesser bisher nicht quantitativ bestimmen konnte. Ferner mußte der bisher als Stickstoff bezeichnete Teil auf Edelgase geprüft werden. Ich fand, daß das über glühendem Magnesium-Kalkgemisch von Stickstoff befreite Gas in der Plücker'schen Röhre ein Spektrum zeigt, das sich von dem aus der Luft erhaltenen nicht unterscheiden ließ, daß also im wesentlichen Argon vorhanden ist. Auch die Menge dieses Bestandteils konnte bisher nicht quantitativ bestimmt werden.

Nach den oben angeführten Analysen scheinen die Kochbrunnengase im Laufe größerer Zeiträume Veränderungen in ihrer Zusammensetzung zu erleiden. Es war deshalb interessant zu sehen, ob die quantitative Analyse der Gase inzwischen wieder andere Resultate liefern würde.

In der Tat fand ich am 29. August dieses Jahres bei dem Hauptsprudel des Kochbrunnens abweichende Werte.² In 100 *cm*³ feuchtem Gase sind enthalten:

¹ Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde, 1886, S. 15 bis 17.

² Diese und die folgenden von mir ausgeführten Analysen wurden in Ermangelung anderer Apparate mit einer Bunte-Burette stets unter möglichst gleichartigen Bedingungen ausgeführt.

	I.	II.
Kohlensäure+Spur Schwefelwasserstoff.	84·5%	84·5%
Sauerstoff	0·1	0·1
Stickstoff+Argon +X ¹	15·4	15·4

Der Druck betrug 758 *mm* + 10 *cm* Wassersäule; die Temperatur 20 bis 21° C.

Wie man sieht, hat sich die Zusammensetzung des Gases wieder etwas geändert. Um nun festzustellen, ob auch in kürzeren Zeiträumen wesentliche Änderungen stattfinden, analysierte ich denselben Sprudel am 14. September noch einmal und erhielt folgendes Resultat: In 100 *cm*³ feuchtem Gase sind enthalten:

	I.	II.
Kohlensäure+Spur Schwefelwasserstoff.	84·4%	84·5%
Sauerstoff	0·1	0·1
Stickstoff+Argon +X	15·5	15·4

Der Druck setzte sich zusammen aus 750 *mm* Barometerstand und 10 *cm* Wassersäule; die Temperatur betrug 20 bis 21° C.

Die Zusammensetzung des Gases hatte sich also in jener Zeit nicht geändert.

Nun treten neben dem starken Hauptsprudel noch kleinere Nebensprudel aus dem Kochbrunnenbassin zu Tage. Von diesen analysierte ich den stärksten noch in derselben Stunde, in der obige Analyse ausgeführt wurde und fand, daß 100 *cm*³ feuchtes Gas enthalten:

	I.	II.
Kohlensäure+Spur Schwefelwasserstoff.	83·4%	83·6%
Sauerstoff.	0·2	
Stickstoff+Argon +X	16·4	

Druck und Temperatur wie oben.

Die Gase zweier verschiedener Sprudel des Kochbrunnens zeigen also untereinander kleine Abweichungen in der Zusammensetzung.

¹ X bedeutet »leichtes Kohlenwasserstoffgas«, + Emanation (siehe später) etc.

Die Gase der Adlerquelle sind meines Wissens noch nicht analysiert worden, was vielleicht darin seinen Grund hat, daß es hier am schwierigsten ist, zum Gase zu gelangen.

Am 29. August fand ich bei der Analyse mit der Bunte-Burette in 100 cm^3 feuchtem Gas:

	I.	II.
Kohlensäure+Spur Schwefelwasserstoff.....	75·4 ⁰ / ₁₀₀	75·4 ⁰ / ₁₀₀
Sauerstoff	1·0	0·8
Stickstoff+Argon +X	23·6	23·8

Barometerstand 758 mm ; Temperatur 20° C.

Das Gas stammte aus dem stärksten Sprudel, nahe dem Badhaus Adlerkrone.

Derselbe Sprudel gab am 14. September folgendes Resultat: 100 cm^3 feuchtes Gas enthalten bei:

Kohlensäure+Spur Schwefelwasserstoff.....	74·2 ⁰ / ₁₀₀
Sauerstoff	1·1
Stickstoff+Argon +X	24·7

Es hat also seit dem 29. August eine kleine Änderung in der Zusammensetzung des Gases stattgefunden.

Um zu sehen, ob auch hier wie beim Kochbrunnen verschiedene Sprudel verschieden zusammengesetztes Gas liefern wurde eine starke Ausbruchstelle an der entgegengesetzten Seite des Bassins untersucht. Es ergab sich, daß hier 100 cm^3 feuchtes Gas enthalten:

CO ₂ + H ₂ S (Spur)	78·2 ⁰ / ₁₀₀
O	0·6
N+Ar +X	21·2

Bei der Adlerquelle finden sich somit Schwankungen sowohl bei dem gleichen als auch bei verschiedenen Sprudeln. Nun ist die Adlerquelle im letzten Jahre durch Neubauten, die in einer Entfernung von 20 bis 30 m von ihr errichtet wurden, an einer Seite unterminiert gewesen und zum Teil noch unterminiert. Inwieweit das von Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase war, das muß eine spätere Untersuchung lehren.

Die aus der Schützenhofquelle aufsteigenden Gase hat H. Fresenius 1886¹ mit folgendem Resultate analysiert: 100 cm^3 des Gases enthalten:

Kohlensäure	38·47%
Stickstoff mit Spuren von O und von Kohlenwasserstoffen	61·53

Die von mir mit der Bunte-Burette ausgeführten Analysen ergaben am 29. August bei 758 mm Barometerstand + 100 mm Wassersäule und 20·5°:

$CO_2 + H_2S$ (Spur)	32·5%
O	0·3
N+Ar +X	67·2

und am 14. September bei 750 mm Barometerstand + 100 mm Wassersäule und 20°:

	I.	II.
$CO_2 + H_2S$ (Spur)	32·7%	32·6%
O	0·2	0·2
N+Ar +X	67·1	67·2

Bei der Schützenhofquelle hatten also keine oder nur unwesentliche Änderungen stattgefunden.

Stellt man die Analysenresultate der Gase dieser drei Quellen nebeneinander:

I. Kochbrunnen.	II. Adlerquelle.		
	29. Aug.	14. Sept.	
$CO_2 + H_2S$	84·5%	75·4%	74·2%
O	0·1	1·0	1·1
N+Ar +X ...	15·4	23·6	24·7

III. Schützenhofquelle.

$CO_2 + H_2S$	32·6%
O	0·2
N+Ar +X	67·2

¹ Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde, 1886, p. 40.

so bemerkt man eine allmähliche Abnahme der Kohlensäure von dem Kochbrunnen zum Schützenhof und es ist nicht unmöglich, daß die letzten zwei Quellen auf dem Wege aus der Tiefe mit Luft in Berührung kommen. Wie kann nun das Quellwasser durch Luft verändert werden?

Das Eisen ist in der Quelle als sehr leicht oxydierbares Oxydulbikarbonat enthalten. So wie dies mit Luft in Berührung kommt, oxydiert es sich und wird in Form von Eisenoxyd und dessen phosphorsauren, arsensauren und kieselsauren Salzen ausgeschieden.¹ Dadurch müßte die Verhältniszahl von Chlornatrium zum Eisenoxydulcarbonat in den Quellwässern desto größer werden, mit je mehr Luft sie in Berührung gekommen sind. Das stimmt bei den drei genannten Quellen:

I. Kochbrunnen.	II. Adlerquelle.
NaCl:FeCO ₃734·3	NaCl:FeCO ₃767·8
III. Schützenhofquelle.	
NaCl:FeCO ₃1718.	

Ich beabsichtige, die Gase in den verschiedensten Jahreszeiten zu analysieren.

Nachweis der Radioaktivität der Kochbrunnengase auf photographischem Wege. Zu diesem Zwecke wurden die Gase des Hauptsprudels des Kochbrunnens mit Hilfe eines übergestülpten Trichters abgeleitet, durch drei Flaschen mit Chlorcalcium getrocknet und dann mit dem Raume verbunden, in dem sich die photographische Platte befand. Ich verwendete dazu einen Exsikkator aus rotem Glase, der noch mit zwei dicken schwarzen Tüchern umhüllt und in eine verschlossene Kiste gestellt wurde, so daß er sicher völlig vom Lichte abgeschlossen war. Das Gas wurde nicht auf die Platten, sondern auf den Boden des Exsikkators geleitet und verteilte sich von da im Versuchsraume.

Die Metallstücke, welche photographiert werden sollten, wurden nicht in direkte Berührung mit den Schleußnerplatten

¹ R. Fresenius, l. c. (1886) p. 6.

gebracht, sondern zuerst auf der einen Seite mit einem Seidenpapier beklebt, das so groß war wie das Metallstück selbst. Dann wurde es so auf die Schichtseite der Platte gelegt, daß es durch das Seidenpapier von ihr getrennt war.

Nachdem das trockene Gas 22 Stunden lang den Exsikkator durchstrichen hatte, unterbrach ich den Versuch und entwickelte die Platte. Sie zeigte eine starke Schwärzung mit Ausnahme der Stelle, wo das Metallstück lag, so daß ein deutlicher Abdruck desselben sichtbar war. Der Abdruck ist im Original wesentlich deutlicher als in der Reproduktion (siehe Fig. 4, Positiv).

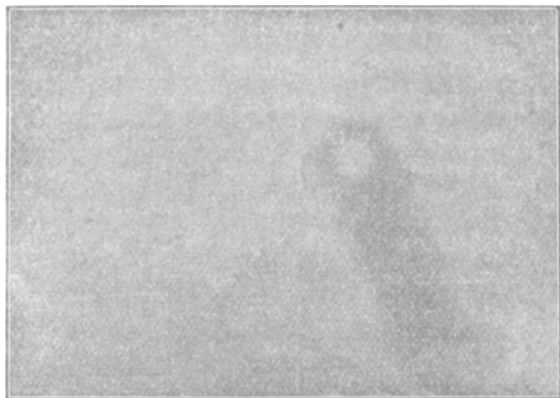


Fig. 4.

Da ich nun, wie eingangs erwähnt, in den Gasen immerhin nennenswerte Mengen von Schwefelwasserstoff gefunden hatte, so mußte der Beweis erbracht werden, daß der photographische Abdruck auf der Platte nicht vom Schwefelwasserstoff herrühre. Zu dem Zwecke wurde Kochbrunnengas durch drei Waschflaschen mit $1\frac{1}{2}$ l Kalilauge 2 : 3 geleitet und 8 l des so von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreiten Gases $1\frac{1}{2}$ Tage lang im Exsikkator auf die photographische Platte einwirken gelassen.

Der Erfolg war derselbe wie vorher. Auch diesmal war die Platte wieder geschwärzt und das Bild des Metallstückes sichtbar. Diese Bilder unterschieden sich außerdem deutlich von den mit Schwefelwasserstoff künstlich erzeugten.

Viel leichter und vor allen Dingen quantitativ konnte der Nachweis der Radioaktivität auf elektrischem Wege erbracht werden.

Versuchsanordnung. Ein Exner'sches Elektroskop mit aufgesetztem Zerstreungskörper wurde auf einen Metallteller gesetzt, der eine mit Hahn versehene Durchbohrung besaß. Auf diesen Metallteller wurde eine Glasglocke von 8·8 l Inhalt aufgesetzt, die im Inneren völlig mit Kupferdrahtnetz ausgekleidet war. Das Kupferdrahtnetz berührte unten den Metallteller und von diesem ging ein Draht nach der Wasserleitung, so daß der Raum, in dem das Elektrometer aufgestellt war, mit der Erde in leitender Verbindung stand. In das Drahtnetz waren an zwei sich gegenüber befindlichen Stellen Fensterchen von 4 cm^2 eingeschnitten, so daß das Elektrometer bequem beleuchtet und abgelesen werden konnte. Oben war die Glocke durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung saß eine isolierte Sonde, die durch eine Drehung sowohl mit dem Elektroskop als auch mit dem Drahtnetz, also mit der Erde verbunden werden konnte; sie diente zum Laden des Elektroskops. In die andere Durchbohrung war ein Metallhahn eingesetzt, der einerseits mit dem Drahtnetz, andererseits mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand, durch das die Gase eingeleitet wurden. Die Glocke war beim Arbeiten mit Gasen durch Fett gasdicht auf den Metallteller aufgesetzt. Die Kapazität ist für das Elektroskop allein (ohne Zuleitungsstift) 4·7 und für Elektroskop + Zerstreungskörper bei vollkommen zusammengesetztem Apparat 13·1.

Jedesmal vor einem Versuch wurde die Glocke mit Zimmerluft gefüllt, der Apparat zusammengesetzt, geladen und zunächst der Spannungsabfall der Zimmerluft von Viertelstunde zu Viertelstunde bestimmt. Dann wurde das auf Radioaktivität zu prüfende Gas in getrocknetem Zustande in die Glocke geleitet und der Spannungsabfall in den gleichen Zeitintervallen von neuem bestimmt. Von dem so gefundenen letzten Werte wurde jedesmal der Spannungsabfall der Zimmerluft abgezogen, und zwar meist für je eine Stunde.

Das Elektroskop wurde beim ersten Vorversuch mit negativer, beim zweiten mit positiver Elektrizität geladen. In

beiden Fällen wurden 100 cm^3 Kochbrunnengas auf ihre Wirkung geprüft.

Erster Versuch. Negative Ladung in Zimmerluft ohne Zumischung von Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	$1\cdot 2$	$3\cdot 6$.

Zweiter Versuch. Negative Ladung in Zimmerluft nach Zumischung von 100 cm^3 Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	18	23	36
Spannungsabfall in Volt	38	$59\cdot 2$	$76\cdot 2$.

Dritter Versuch. Positive Ladung in Zimmerluft nach Zumischung von 100 cm^3 Kochbrunnengas:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	$28\cdot 1$	$59\cdot 7$.

Sowohl positive als auch negative Elektrizität wird durch das Kochbrunnengas zerstreut.

Weitere Versuche zeigten, daß es besser ist, nur 40 cm^3 Gas in die Glocke einzuführen, weil dann der Spannungsabfall genügend lange gemessen werden kann. Mit dieser Menge wurden alle weiteren Versuche ausgeführt.

I. Kochbrunnengas

$(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 84\cdot 6\%; \text{O} = 0\cdot 1\%; \text{N} + \text{Ar} + \text{X} = 15\cdot 3\%).$

Ein Vorversuch ergab, daß bei Ladung mit negativer Elektrizität der Spannungsabfall im Elektroskop $11\cdot 4$ Volt in einer Sekunde beträgt, wenn sich nur Zimmerluft im Elektroskop befindet. Dieser Betrag wurde bei den folgenden Versuchen in Abzug gebracht.

Erster Versuch. In den mit negativer Elektrizität geladenen Apparat wurden 40 cm^3 Kochbrunnengas $\frac{3}{4}$ Stunden nach seiner Entnahme gebracht:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	$20\cdot 0$	$42\cdot 5$	$65\cdot 9$	$91\cdot 0$

Spannungsabfall in Zimmerluft während einer Stunde ... $11\cdot 4$
 $79\cdot 6$

40 cm^3 Kochbrunnengas in 8·8 l¹ Zimmerluft bewirken somit in einer Stunde einen Spannungsabfall von 79·6 Volt.

Zweiter Versuch. Der neu aufgestellte Apparat wurde negativ geladen und nun 40 cm^3 von der Kohlensäure befreites Kochbrunnengas zugegeben, und zwar 5 Stunden nach der Entnahme:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	69·4	150·0
<hr/>		
Spannungsabfall in Zimmerluft während 1/2 Stunde.....	5·7	
		144·3

40 cm^3 Kochbrunnengas, das von der Kohlensäure befreit war, bewirkt, wenn es in 8·8 l verteilt ist, bereits in 1/2 Stunde einen Spannungsabfall von 144·3 Volt.

Es scheint somit die Kohlensäure entweder gar nicht oder nur in geringem Maße der Träger der Radioaktivität zu sein.

Zunächst wurde geprüft, ob dies Resultat sich bei der Adler- und Schützenhofquelle bestätigt.

II. Gas der Adlerquelle

(CO₂ + H₂S = 75·4 0/0; O = 1·0 0/0; O + Ar + X = 23·6 0/0).

1. Ladung mit negativer Elektrizität und Zugabe von 40 cm^3 getrocknetes Gas der Adlerquelle (eine Stunde nach Entnahme):

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	14·9	33·5	55·4	77·7
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde ..	12·0			

Beim kohlenensäurehaltigen Gas ist somit der Spannungsabfall in einer Stunde in Volt.....65·7

2. Bei gleicher Ladung wurden wieder 40 cm^3 von Kohlensäure befreites Adlerquellengas zugegeben (5 Stunden nach Entnahme):

¹ Hier ist der Raum, den das Elektrometer mit Zerstreuungskörper einnimmt, nicht abgerechnet.

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	41·8	94·0
<hr/>		
Spannungsabfall der Zimmerluft während $\frac{1}{2}$ Stunde	4·5	
<hr/>		
Beim kohlenstofffreien Gas ist der Spannungsabfall in $\frac{1}{2}$ Stunde in Volt	89·5	

III. Gas der Schützenhofquelle

($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 32·5\%$; $\text{O} = 0·3\%$; $\text{N} + \text{Ar} + \text{X} = 67·2\%$).

1. Negative Ladung und Zugabe von 40 cm^3 des Gases,
 $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Entnahme:

Zeit in Minuten	15	30	45
Spannungsabfall in Volt	31·6	71·0	114·0
<hr/>			
Spannungsabfall der Zimmerluft in $\frac{3}{4}$ Stunden	9·0		
<hr/>			
Spannungsabfall in $\frac{3}{4}$ Stunden in Volt	105·4		

2. Gleiche Ladung und Zugabe von 40 cm^3 von Kohlen-
säure befreitem Gas der Schützenhofquelle:

Zeit in Minuten	15	30
Spannungsabfall in Volt	38·8	95·0
<hr/>		
Spannungsabfall der Zimmerluft in $\frac{1}{2}$ Stunde	5·8	
<hr/>		
Spannungsabfall in $\frac{1}{2}$ Stunde in Volt	89·2	

Bei allen drei Quellen bestätigt es sich somit, daß das von der Kohlensäure befreite Gas wesentlich stärker radioaktiv ist als das kohlenstoffhaltige. Zugleich ergab sich, daß die Gase der drei Quellen verschieden stark radioaktiv sind. Am stärksten radioaktiv aber sind die Gase der Quelle, welche am wenigsten Kohlensäure und am meisten Stickstoff enthält.

Merkwürdigerweise zeigen die von der Kohlensäure befreiten Gase der Adler- und Schützenhofquelle nahezu gleiches Zerstreungsvermögen für negative Elektrizität, denn die Spannungsabnahme durch das betreffende Gas beträgt in $\frac{1}{2}$ Stunde bei der Schützenhofquelle $89·2$ Volt, bei der Adlerquelle $89·5$ Volt. (Das analoge Gas des Kochbrunnens vermag aber in der gleichen Zeit $144·3$ Volt zu zerstreuen.)

Es hatte somit den Anschein, als ob der Stickstoff der Träger der Radioaktivität wäre. Um zu sehen, ob dies der Fall ist, befreite ich das stickstoffhaltige Gas zum größten Teile vom Stickstoff, indem ich es in einem später näher zu beschreibenden Apparat über glühendem Magnesium hin- und herbewegte.

1. Stickstoffhaltiges, von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas 13 Stunden nach der Entnahme, bei negativer Ladung:

Zeit in Minuten 15
Abnahme in Volt 60·8

2. Dasselbe Gas, nachdem es 2 Stunden über glühendem Magnesium hin- und herbewegt und so vom meisten Stickstoff befreit wurde:

Zeit in Minuten 3 4
Spannung in Volt 111·3 völlig entladen.

Der Stickstoff ist somit in dem Gasgemisch ebenfalls ein mehr oder weniger indifferentes Element, denn die Radioaktivität steigert sich nach seiner Entfernung so enorm, daß das auf 184·4 Volt geladene Elektroskop in 4 *Minuten* vollkommen entladen ist.

Es wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der radioaktive Bestandteil der Thermalquellengase selbst wieder ein Gas ist und es liegt nahe, hier ähnliche Emanationen zu vermuten, wie sie in anderen Quellen von Himstedt¹ und anderen sowie aus wässerigen Lösungen von Radiumbromid erhalten werden.

Für die Emanation des Radiumbromids ist es nun charakteristisch, daß ihre Aktivität einerseits allmählich abnimmt und in 4 Tagen auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabsinkt und sich andererseits allmählich in Helium verwandelt. In der Tat ergab es sich, daß das von der Kohlensäure befreite Gas des Kochbrunnens nach viertägigem Stehen nur noch ungefähr die halbe Anzahl Volts zu zerstreuen vermochte wie im Anfang.

¹ Himstedt, Annalen der Physik, 1904; siehe Curie und Laborde sowie Ramsay.

Ich versuchte deshalb, den radioaktiven Bestandteil aus dem Gase zu isolieren, um ihn auch spektroskopisch untersuchen zu können. Aus dem von der Kohlensäure befreiten Gase mußte zunächst der Stickstoff entfernt werden. Um dies möglichst vollständig zu bewirken, ließ ich das Gas in einem eigens dazu konstruierten Apparat über glühendes Magnesium-Kalkgemisch hinüber und herüber streichen. Der Apparat, der dies automatisch besorgt, ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

A_1 und A_2 sind Gasbehälter aus Glas von etwa 100 bis 150 cm^3 Inhalt. Während sie oben in ein rechtwinkelig gebogenes Kapillarrohr von 1.5 mm lichter Weite endigen, sind sie unten zu einem Tubus verjüngt. In A_1 ist der Tubus durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den die Ableitung des Quecksilbers vermittels eines Gummischlauches in das Reservoir B_1 erfolgt, das zirka 150 cm^3 faßt. Der Gummistopfen wird hier und bei A_2 durch Sicherung mit Bindfaden vor dem Herausgedrücktwerden gesichert.

Den Tubus von A_2 verschließt ein doppelt durchbohrter Gummistopfen. Die eine Durchbohrung steht mit dem Glasrohr a in Verbindung, das die in der Figur angegebene Form und Lage hat. Vermittels eines Gummischlauches ist es mit dem Reservoir B_2 verbunden, in das man während des Versuches Quecksilber aus dem geräumigen Hahntrichter C zutropfen läßt.

Die zweite Durchbohrung steht mit der Hebevorrichtung D in Verbindung. Diese setzt sich aus einem weiteren Glasrohr von 7 mm lichter Weite zusammen, das unten zum Anschluß an den Gummischlauch entsprechend verjüngt ist. Kurz vor dem oberen Ende biegt das Rohr d ab. Oben ist D durch einen Stopfen verschlossen, den ein Heber E von 2 mm lichter Weite durchsetzt. Die Umbiegung des Hebers steht in etwa drei Viertel Höhe des Gefäßes A_2 . Der Heberarm innerhalb D darf nicht länger sein als zwei Drittel der Länge des Behälters A_2 . An den äußeren Schenkel des Heberrohres ist durch einen kurzen Gummischlauch ein Glasröhrchen von 2 mm lichter Weite angesetzt, das in den engeren Schenkel des Gefäßes U mündet. Der kurze Verbindungsschlauch wird mit einem Quetschhahn (9) versehen, der dazu dient, den Abfluß des

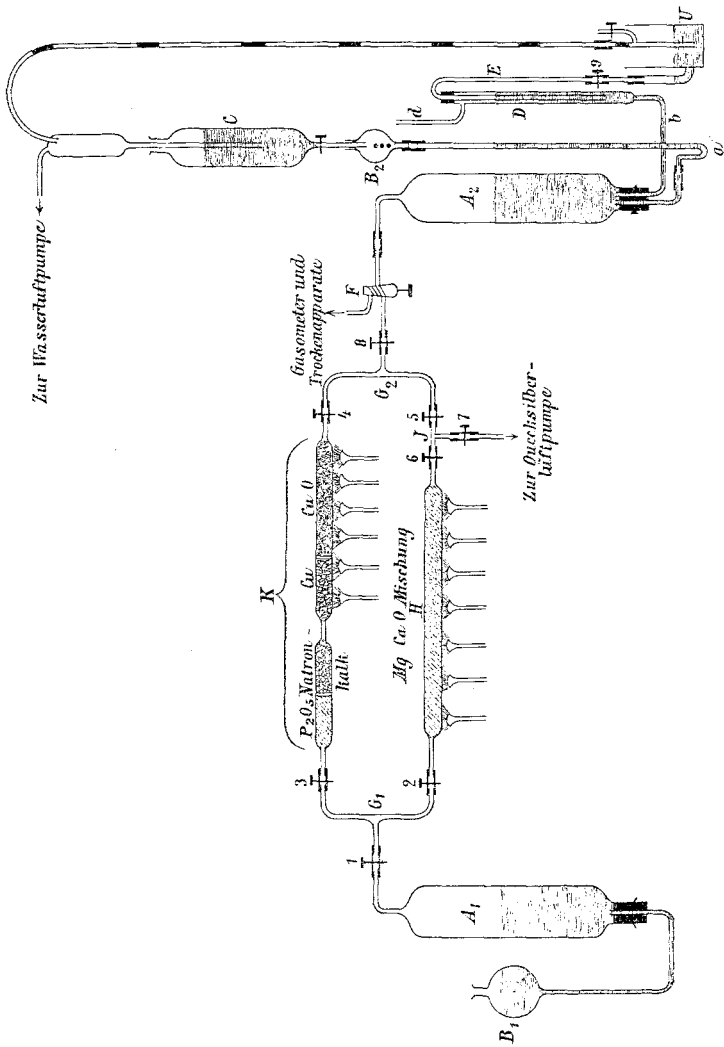


Fig. 5.

Quecksilbers zu regulieren und der geschlossen wird, wenn A_2 ganz mit Quecksilber angefüllt werden soll. Aus dem Gefäß U kann das Quecksilber in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch eine Wasserluftpumpe wieder nach C befördert werden.

Mit A_2 ist der Dreiweghahn F verbunden, dessen gebogener Arm durch gut wirkende Trockenapparate mit dem Gasbehälter in Verbindung steht, der die stickstoffhaltige Mischung enthält.

An die kapillaren oberen Teile von A_1 und F schließen sich die Y-Röhren G_1 und G_2 von derselben Dicke und lichten Weite (1.5 mm) wie die Enden von A_1 und A_2 . Durch sie ist es möglich, den Weg des Gases nach Belieben nach zwei Richtungen zu lenken. In der einen Richtung ist durch das kapillare T-Rohr I das Rohr mit der Magnesium-Kalkmischung angeschlossen, in die andere Richtung ist ein Rohr mit Kupferoxyd und Kupfer sowie mit Natronkalk und P_2O_5 eingesetzt. An den Stellen 1 bis 9 befinden sich Schraubenquetschhähne.

Um den Apparat zu füllen, läßt man zunächst das Quecksilber in A_1 und A_2 bis nach 1 und den Dreiweghahn F steigen. Dann schließt man 1 und dem Dreiweghahn, öffnet 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 und evakuiert H , G_1 , K , G_2 mit der Quecksilberluftpumpe. Beim Vakuum des Kathodenlichtes schließt man 7, läßt durch eine Drehung von F und nachdem 9 geöffnet wurde, Gas in A_2 einströmen. Ist das geschehen, so füllt man B_2 mit genügend Quecksilber an, legt den Dreiweghahn um und läßt vorsichtig das Gas in die Kreisleitung einströmen. Nun kann man bei genügendem Vorrat von Gas die Kreisleitung nochmals evakuieren oder auch schon gleich mit der Absorption beginnen, nachdem man A_2 nochmals mit Gas gefüllt hat.

Zunächst werden die Flammen unter H und K angezündet und durch langsames Zutropfen von Quecksilber aus C in B_2 und passender Stellung von F das Gas von A_2 nach A_1 bewegt, wobei der Hahn 3 geschlossen bleibt. So wie das Quecksilber durch E abzulaufen beginnt, wird das Gas rasch von A_1 nach A_2 zurückbefördert. Durch dies rasche Zurückbefördern wird stets eine gute Durchmischung bewirkt.

Wenn die Absorptionsmischung ins Glühen kommt, wird der Stickstoff sehr rasch absorbiert. Meist ist es dann möglich, jedesmal, wenn A_2 sich mit Quecksilber bis zum Überlaufen

von E gefüllt hat, von neuem Gas in A_2 einzulassen. Man legt dann in dem Augenblick, wo das Quecksilber durch E abläuft, den Dreiweghahn so um, daß er mit dem Gasometer kommuniziert und wartet, bis das Quecksilber aus E vollkommen abgelaufen ist. Dann dreht man den Dreiweghahn zurück und treibt das Gas in der beschriebenen Weise wieder über H nach A_1 . Von Zeit zu Zeit muß das Gas über das glühende Kupferoxyd geleitet werden, dann schließt man, wenn alles Gas in A_2 ist, den Hahn 2 und öffnet 3. Um nun auch alles Gas wieder aus A_2 nach A_1 zu bekommen, schließt man den Hahn 9, wartet bis das Quecksilber an die Kapillare von A_2 kommt und unterbricht dann den Zufluß des Quecksilbers aus C . Wenn so alles Gas nach A_1 gelangt ist, schließt man 3 und öffnet kurz hintereinander 9 und 2. Durch Heben von B_1 treibt man alles Gas nach A_2 , schließt dann 2, öffnet 3, treibt das Gas von A_2 nach A_1 , dann über H zurück nach A_2 , über K nach A_1 und so im Kreisprozeß vier- bis sechsmal hin und her, um dann wieder stickstoffhaltiges Gas aus dem Gasometer zuzulassen und das Spiel von neuem zu beginnen.

Wird es notwendig, ein neues Rohr mit Magnesium-Kalkmischung einzusetzen, so schließt man 2 und 5, nimmt das Rohr heraus und treibt seinen Inhalt durch Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer. Aus diesem wird es durch die Trockenapparate wieder nach A_2 befördert. Inzwischen hat man zwischen 2 und 6 ein neues Rohr eingesetzt, das man durch 7 evakuiert, während 2 und 5 geschlossen bleiben. Wie oben angegeben, füllt man H , nachdem 7 geschlossen ist und läßt den Apparat weiter arbeiten, so wie es oben angegeben wurde. So gelingt es, das Gas sehr rasch und vollständig vom Stickstoff zu befreien.

Hat man genug vom Stickstoff befreites Gas, so muß es noch etwa zehn- bis zwanzigmal den oben beschriebenen Kreisprozeß durch K und H durchmachen, wobei man durch recht allmähliches Zutropfen von Quecksilber das Gas möglichst langsam über das glühende Kupferoxyd streichen läßt. Schließlich treibt man alles Gas nach A_1 . Ist nicht genug unabsorbierbares Gas vorhanden, um das Gas in den Röhren K und H entbehren zu können, so schließt man 1 und den Dreiweghahn

und pumpt das in H und K Befindliche in eine Topley'sche Quecksilberluftpumpe,¹ von wo es wieder in A_1 befördert wird.

Als alles Unabsorbierbare sich in A_1 befand, wurde G_1 von allen Schläuchen abgetrennt und nun in der aus Fig. 6 ersichtlichen Weise einerseits mit A_1 , andererseits mit einem Plücker'schen Rohr und der Quecksilberluftpumpe verbunden. Zunächst wurde evakuiert, während die Klemmschraube 1 geschlossen, 2 aber geöffnet waren. Als das Vakuum des

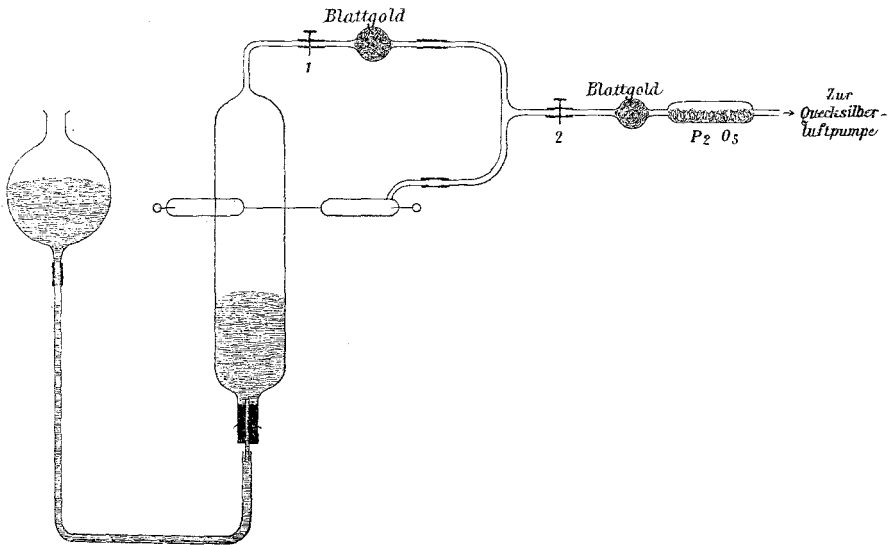


Fig. 6.

Kathodenlichtes auftrat, wurde 2 geschlossen und nun vorsichtig 1 geöffnet, wobei sich das Plücker'sche Rohr mit dem Gase füllte. Dann wurde 1 wieder geschlossen, 2 geöffnet, das Plücker'sche Rohr von neuem evakuiert, in der oben angegebenen Weise wieder mit dem Gase gefüllt und nochmals evakuiert. Als nun das Vakuum auf 2 bis 3 mm gekommen war, schmolz ich das Plücker'sche Rohr ab. Es zeigte ein Spektrum, das von dem aus der Luft gewonnenen nicht zu unterscheiden war, also in der Hauptsache von Argon her-

¹ S. Hempel, Gasanalyt. Methoden, p. 362.

rührte. Auch nachdem das Rohr längere Zeit gelegen hatte, konnten die Heliumlinien nicht entdeckt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Linien des Argons die der Emanation und des Heliums im obigen Falle überdecken. Jedenfalls will ich es versuchen, auch das Argon von dem radioaktiven Gase zu trennen. Möglicherweise gelingt dies mit flüssiger Luft.

Es ist indessen auch möglich, daß hier ein radioaktives Gas vorliegt, das nicht mit der Radiumemanation identisch ist. Da die Wiesbadener Thermen jenes Gas fortwährend ausströmen, besitzt man in ihnen eine stetig laufende Quelle desselben und ich will seine Eigenschaften und chemischen Umwandlungen eingehend studieren.

Um zu sehen, ob das radioaktive Gas chemische Wirkungen hervorzubringen vermag, habe ich das von der Kohlensäure befreite Kochbrunnengas mit Sauerstoff gemischt und einige Tage stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben des Gases enthielten aber kein Ozon.

II. Das Wasser.

Die Radioaktivität des Wassers bestimmte Himstedt in der folgenden Weise: Durch eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers leitete er längere Zeit ein großes Volumen Luft im Kreisprozeß hindurch. Die Luft führt die Emanation mit sich fort und allmählich sättigt sie sich damit. Diese Luft wurde in getrocknetem Zustande in den Elektrometerraum gebracht und der Spannungsabfall bestimmt. So kann natürlich nicht alle Radioaktivität aus dem Wasser entfernt werden, es bildet sich vielmehr ein Gleichgewichtszustand heraus. Wählt man das Luftvolumen aber recht groß, so wird nur sehr wenig Radioaktivität im Wasser zurückbleiben.

Leider konnte ich nicht schnell genug ein genügend großes Gefäß auftreiben und darum suchte ich nach einer anderen Methode. Ich fand sie auf Grund folgender Überlegung:

Vermutlich verdankte das Wasser seine Aktivität dem gleichen Bestandteil wie die Gase. Da dieser Bestandteil sich

wie ein Gas verhält und gegen Hitze abnorm beständig ist, so mußte man ihn durch Auskochen aus dem Wasser entfernen können. Das zurückbleibende Wasser konnte im Kreisprozeß mit Luft auf noch etwa vorhandene bedeutendere Radioaktivität geprüft werden. Ich führte den Versuch in folgender Weise aus: In eine Kochflasche wurde so viel des zu untersuchenden Wassers gegeben, daß der Hals noch zu einem Drittel seiner Höhe damit gefüllt war. Es waren dann 530 cm^3 Wasser im Kolben. Er wurde durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung saß ein kurzes, gerades Glasrohr mit Gummischlauch, der während des Versuches durch einen Quetschhahn verschlossen blieb. Die andere Durchbohrung trug ein gebogenes Glasrohr von 6 mm lichter Weite, das mit Gummischlauch und Quetschhahn an ein Azotometer angeschlossen wurde. Letzteres war mit Wasser angefüllt und tauchte mit seinem unteren Teil in einen großen Bottich mit Wasser. Nachdem alles mit Ligaturen gesichert und der Quetschhahn zum Azotometer geöffnet war, wurde das Wasser in der Kochflasche erhitzt, während die Birne des Azotometers recht tief gestellt war. Wenn das Wasser zu kochen anfängt, wird die Flamme etwas kleiner gemacht und nun 20 Minuten in langsamem Sieden erhalten. Dann wurde der Gummischlauch zwischen Azotometer und Kochkolben durch den Quetschhahn rasch verschlossen und gleichzeitig der Quetschhahn geöffnet, der am Schlauche des zweiten Rohres im Stopfen saß. Zunächst wurde das ausgekochte Wasser im Kreisprozeß mit 15 l Luft behandelt und diese Luft dann im Elektrometer geprüft. Es ergab sich ein nur ganz wenig größeres Zerstreungsvermögen als durch Luft. Das durch Auskochen gewonnene Gas aber gab nach dem Einbringen in das Elektrometer und Nachspülen mit 100 cm^3 Zimmerluft folgendes Resultat:¹

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	7·8	19·3	31·6	42·6
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde . . .	11·1			
	31·5			

¹ Die Messung wurde von Herrn stud. Kobbé ausgeführt.

Das aus 530 cm^3 Kochbrunnenwasser ausgekochte Gas vermag in $8\cdot8\text{ l}$ Zimmerluft unter obigen Versuchsbedingungen in einer Stunde $31\cdot5$ Volt zu zerstreuen.

Ein Versuch, bei dem das Gas nicht ausgekocht, sondern die gleiche Menge (530 cm^3) Kochbrunnenwasser im Kreisprozeß mit nur 15 l Luft behandelt wurde, ergab, daß hier der Spannungsabfall in einer Stunde geringer ist als der oben mit dem ausgekochten Gase gefundene. Darum wurden alle weiteren Versuche mit dem Thermalwasser so gemacht, daß das Gas daraus ausgekocht und dann im Elektrometer untersucht wurde. Diese Methode macht noch keineswegs Anspruch auf Vollendung. Ich bin mir wohl ihrer Schwächen bewußt und hoffe, sie noch zu weit höherem Grade von Genauigkeit ausbilden zu können. Da indessen alle Operationen ganz gleichartig und mit den gleichen Mengen bei den verschiedenen Wassern ausgeführt wurden, sind die Resultate doch untereinander vergleichbar. Wenn einmal eine völlige Einigung über die Art der Untersuchung der Radioaktivität erfolgt ist, werden die Werte von neuem bestimmt. Erwähnt sei noch, daß das ausgekochte Wasser des Kochbrunnens nach 2 Tagen keine Aktivität nachgebildet hatte.

Die folgenden Versuche sind von Herrn stud. W. Kobbé ausgeführt worden.

1. Kochbrunnenwasser:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	$9\cdot5$	$20\cdot3$	$31\cdot1$	$43\cdot5$
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde				$11\cdot4$
<hr/>				
Das Gas aus 530 cm^3 Kochbrunnenwasser vermag somit in einer Stunde				$32\cdot1$ Volt zu zerstreuen.

2. Wasser der Adlerquelle. Wieder wurden 530 cm^3 Wasser 20 Minuten lang ausgekocht, das entweichende Gas im Azotometer aufgefangen, getrocknet, in das Elektrometer gebracht, mit 100 cm^3 Zimmerluft nachgespült, und der Spannungsabfall von Viertelstunde zu Viertelstunde bestimmt.

Zeit in Minuten.....	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	4·8	10·1	16·4	23·5
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft während einer Stunde				8·7
<hr/>				
Das Gas von 530 cm^3 Adlerquellenwasser zer- streut in einer Stunde				14·8 Volt.

Bei dieser Quelle muß berücksichtigt werden, daß sie unter freiem Himmel austritt, während der Kochbrunnen und die Schützenhofquelle von Pavillons überwölbt sind.

3. Wasser der Schützenhofquelle. 530 cm^3 des Wassers wurden unter ganz analogen Versuchsbedingungen ausgekocht und im Elektrometer untersucht.

Zeit in Minuten	15	30	45
Spannungsabfall in Volt	32·5	72·1	114·2
<hr/>			
Spannungsabfall der Zimmerluft in $\frac{3}{4}$ Stunden..	6·3		
<hr/>			
Das Gas von 530 cm^3 dieses Quellwassers zer- streut somit in $\frac{3}{4}$ Stunden	107·9 Volt.		

Man sieht, daß das Wasser dieser drei Quellen in Bezug auf die Radioaktivität ähnliche Resultate gibt wie die Gase. Genaue Proportionalität freilich findet nicht statt.

4. Der Faulbrunnen. Untersucht wurde in der angegebenen Weise das Gas, welches durch Auskochen von 530 cm^3 Wasser erhalten wurde.

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	8·3	15·9	22·6	31·0
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde..	8·4			
<hr/>				
Das Gas aus 530 cm^3 Faulbrunnenwasser zer- streut in einer Stunde	22·6 Volt.			

Auffallend ist es, daß die Schützenhofquelle, welche doch wesentlich weniger Salze enthält als wie die Adlerquelle und der Kochbrunnen, am meisten Radioaktivität im Wasser enthält. Man könnte diese Tatsache gegen die von Winter¹ geäußerte

¹ E. Winter, l. c. p. 16.

Ansicht geltend machen, daß das Wasser der Schützenhofquelle durch Hinzutreten von Süßwasser zu Thermalwasser entstanden wäre. Als ich nun aber das Wasser von Süßwasserquellen untersuchte, ergab es sich, daß diese ebenfalls stark radioaktiv, zum Teile sogar stärker radioaktiv sind als manche Thermalquellen. Hieher gehört vor allem die Marienquelle (Marienbrunnchen) im Nerotal.

Zeit in Minuten.....	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	20·8	43·8	69·6	95·9
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde..				9·6
Das Gas aus 530 cm^3 Quellwasser zerstreut in einer Stunde				86·3 Volt.

Die stärkere Radioaktivität der Schützenhofquelle spricht also nicht gegen die Ansicht von Winter.

Noch möchte ich beim Wasser auf eine andere Frage hinweisen, die nunmehr in einem neuen Lichte erscheint. Schon Plinius berichtet in seiner *Historia naturalis*, lib. 31, cap. 2, sect. 17: »sunt et Mattiaci in Germania fontes calidi trans Rhenum, quorum haustus triduo fervet.« Auch in älteren Büchern liest man es oft, daß das Wiesbadener Thermalwasser auffallend viel langsamer erkaltet als anderes Wasser. Als Kastner¹ 1823 diese Erscheinung beim Wiesbadener Thermalwasser messend verfolgte, fand er in der Tat, daß es »unter übrigens genau gleichen Bedingungen bedeutend langsamer (erkaltet) als reines Wasser und als Salzwasser von demselben Eigengewichte«. Dieses Resultat wurde zwar von Leopold Gmelin² bestritten, indessen fand Thomae³ bei erneuten kalorimetrischen Messungen Kastner's Resultat von neuem. Nach ihm gebraucht:

1 $\frac{1}{2}$ Maß Thermalwasser zur Abkühlung von 50° auf 1 $\frac{1}{2}$ ° R.: 2 Stunden;

1 $\frac{1}{2}$ Maß Regenwasser zur Abkühlung von 50° auf 1 $\frac{1}{2}$ ° R.: 1 $\frac{1}{4}$ Stunden.

¹ S. Rullmann, Wiesbaden und dessen Heilquellen, 1823.

² Bemerkungen über Wiesbadens Heilquellen, 1825.

³ Medizinische Jahrbücher für das Herzogtum Nassau, 1843, p. 236 ff.

Der Rückstand von $1\frac{1}{2}$ Maß Thermalwasser, in $1\frac{1}{2}$ Maß Regenwasser von neuem gelöst, auf 50° erwärmt und im Kalorimeter abgekühlt, brauchte, um von etwa 50° auf $1\frac{1}{2}^\circ$ R. zu kommen, 1 Stunde 40 Minuten.

Nun wissen wir einerseits, daß Radiumemanation sich unter abnorm hoher Wärmeentwicklung zersetzt¹ und andererseits, daß die Radioaktivität des Wiesbadener Thermalwassers sukzessive abnimmt, die darin enthaltene Emanation sich also fortwährend umwandelt. Es ist nicht unmöglich, daß das langsame Erkalten des Thermalwassers durch die stete Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Emanation bedingt wird. Freilich bleibt diese Erklärung so lange von hypothetischem Werte, bis eingehende experimentelle und rechnerische Beweise diese Annahme als möglich erscheinen lassen und festgestellt ist, daß keine exothermischen chemischen Prozesse hier mitwirken.

III. Die Sinter und der Rückstand des Wassers.

Circa margines vero purmicem faciunt aquae. Es ist kein Bimsstein, wie Plinius berichtet, sondern ein kompliziert zusammengesetzter Sinter, den das Thermalwasser erzeugt. Diese Sinterbildung ist die Folge der Einwirkung von Sauerstoff auf das Wasser und eines Verlustes von Kohlensäure. So wie das Wasser mit der Luft in Berührung kommt, wird besonders das Eisenoxydulcarbonat oxydiert und scheidet sich als Eisenoxyd und dessen phosphorsaure, arsensaure, kieselsaure und andere Salze ab. Indem die Kohlensäure entweicht, fällt kohlen-saurer Kalk und anderes nieder. In frischem Zustande bilden diese Abscheidungen einen weichen, rotbraunen, wenig bindenden Schlamm. Da beide Einwirkungen bereits im Quellenbassin beginnen vor sich zu gehen, so erfüllt sich letzteres im Laufe der Zeit mehr und mehr mit jenem Schlamm. Der kohlen-saure Kalk und die Eisensalze aber verfestigen sich allmählich und bilden traubenförmige Massen.

¹ S. Rutherford und Barnes, Chem. Zentralblatt, 1904, I sowie Ramsay und Soddy, Chem. Zentralblatt, 1904, II, p. 80.

Aus dem Quellenbassin fließt das Wasser durch Kanäle entweder in die Reservoirs der Badehäuser oder in Brunnen. Auf diesem Wege werden weitere Mengen von Sinter abgeschieden. Die ganze Eigenart der Sinterbildung läßt sich hier sehr schön verfolgen. Da die Oxydation des Eisenoxydcarbonates wesentlich rascher erfolgt als der Verlust von Kohlensäure, so scheiden sich die Eisenverbindungen in der Nähe der Quelle besonders reichlich ab. Je weiter von der Quelle sich der Sinter absetzt, desto ärmer an Eisenoxyden und reicher an kohlensaurem Kalk etc. ist er; ja, wenn der Kanal recht lang ist, gibt es Stellen, wo der Sinter nur sehr wenig durch Eisenoxyd gefärbt ist. In dieser Weise besorgt die Quelle gewissermaßen von selbst eine Fraktionierung der Sinterbestandteile.

Bekanntlich scheidet sich kohlensaurer Kalk in der Wärme als Arragonit aus und darum war es interessant, den Sinter auf die Kristallform hin zu untersuchen. In der Tat stellte Herr Prof. Lenk fest, daß der Sinter der Kanäle feine Nadelchen mit allen Eigenschaften des Arragonits enthält.

In etwas anderer Art findet die Sinterbildung in den großen Reservoirs der Badeanstalten statt. Hat das Wasser ein solches Bassin angefüllt, so kommt es zur Ruhe, die suspendierten Eisenverbindungen setzen sich nieder und bilden eine Schicht auf dem Boden. An der Oberfläche aber entsteht infolge des Verlustes von Kohlensäure eine graue Decke von kohlensaurem Kalk etc. Im Anfang ist sie so dünn und zusammenhängend, daß sie, ohne zu zerreißen, kleinen Wellenbewegungen des Wassers folgen kann. Unter günstigen Bedingungen kann diese Haut zu einer Kruste von 1 bis 2 *mm* Dicke werden. Dann treten auf ihr noch Effloreszenzen von Kochsalz auf. Durch Ablassen und Zufließen von neuem Thermalwasser wird aber allmählich der Zusammenhang der Haut gestört und sie fällt in größeren oder kleineren Bruchstücken auf die Schicht der Eisenverbindungen. Das Kochsalz löst sich wieder auf und aus dem neu zufließenden Wasser fällt der Eisenoxydschlamm auf die Kalktafeln und bildet von neuem eine Schicht. Oben aber entsteht eine neue Decke von kohlensaurem Kalk, die nach einiger Zeit wieder auf die Eisenoxydschicht fällt.

So bildet sich am Boden des Reservoirs ein Sinter, der abwechselnd aus Lagen von hellen und dunklen Platten besteht und im Bruch aussieht wie Achat.

Die Sinter werden im Laufe des Jahres mindestens einmal entfernt, weil sonst die Ergiebigkeit der Quellen eine geringere wird. Ein Teil der Stadt ist auf dem Sinter aufgebaut, der sich im Laufe der Jahrtausende in ziemlicher Mächtigkeit über dem Grundgestein abgesetzt hat.

In derselben Folge wie oben angegeben scheiden sich die Eisen- und Kalkverbindungen beim Eindampfen des Thermalwassers ab, zuletzt kristallisiert das Kochsalz in Würfeln aus.

Die Sinterbildung soll auch vom Standpunkt der Phasenlehre eingehend studiert werden.

Wie zu erwarten war, sind auch die Sinter radioaktiv. Sie wurden nach der Methode von Elster und Geitel¹ geprüft und ich benutzte zunächst eine Probe, die sich in einem eisernen Rohre abgesetzt und dasselbe allmählich fast ganz ausgefüllt hat. 125 g des feinen Pulvers wurden in einer Schale gleichmäßig verteilt und in denselben Elektrometerraum, der vorher benützt wurde, gebracht. Es ergab sich, daß der Spannungsabfall im Laufe einer halben Stunde 13·8 Volt betrug, wobei die Anzahl Volts, welche in der gleichen Zeit durch Zimmerluft zerstreut werden, bereits abgezogen sind.

Dann konnte ich einen stark kalkhaltigen Sinter untersuchen, den man vor mindestens 12 Jahren aus dem Sprudelbecken des Kochbrunnens ausgebrochen hatte und der inzwischen an einem trockenen Orte gelegen hatte. 125 g seines Pulvers vermochten in einer Stunde noch 8 Volt zu zerstreuen (nach Abzug der Zerstreuerung von Zimmerluft in der gleichen Zeit). Der Sinter bleibt somit sehr lange aktiv und es ist nicht unmöglich, daß sich im Sinter kleine Mengen der festen radioaktiven Substanz (Radiumsalz?) befinden. Ich beabsichtige deshalb, große Mengen des Sinters auf die radioaktive Substanz hin zu verarbeiten.

Interessant ist es zu erfahren, ob der die Aktivität bedingende Bestandteil bei den Eisen- etc. oder den Kalk- etc.

¹ Physikal. Zeitschrift, 1904, p. 321.

Verbindungen bleibt. Da sich erstere vorzugsweise in der Nähe des Sprudelbeckens, letztere weiter davon entfernt abscheiden, wurden Sinter geprüft, die in verschiedenen Entfernungen gleichzeitig aus einem Kanal entnommen wurden.

Erster, stark eisenreicher Sinter (unmittelbar am Abfluß der Quelle entnommen). 125 g, in der üblichen Weise im Apparat geprüft, ergaben folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	15	30	60
Spannungsabfall in Volt	12	24·9	52·7
<hr/>			
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde..	10·0		
<hr/>			
125 g eisenreicher Sinter zerstreuen in einer Stunde.....	42·7 Volt.		

Zweiter, eisenärmerer Sinter, 16 m vom Abfluß entfernt ausgehoben. 125 g desselben bewirkten nach dem Abzuge der Zerstreung der Zimmerluft einen Abfall von 78·4 Volt in einer Stunde.

Der zweite Sinter ist also wesentlich stärker radioaktiv als der erste.

Wie steht es nun mit den Bestandteilen, welche im Wasser gelöst bleiben? Um dies zu prüfen, dampfte ich so viel Kochbrunnenwasser ein, daß ich 125 g Rückstand erhielt, der also in der Hauptsache aus Kochsalz bestand. Im Elektroskop geprüft, ergab er folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	15	30	45	60
Spannungsabfall in Volt	4·7	8·4	11·0	14·9
<hr/>				
Spannungsabfall der Zimmerluft in einer Stunde..	10·5			
<hr/>				
	4·4 Volt.			

125 g Abdampfungsrückstand von Kochbrunnenwasser zerstreuen somit in einer Stunde 4·4 Volt.

Mit dieser Untersuchung sind die Hauptumrisse des Arbeitsgebietes gekennzeichnet. Ich beabsichtige nunmehr, in besonderen Untersuchungen die einzelnen Fragen eingehend zu behandeln.

Bei den mühsamen und langwierigen Arbeiten an der Quelle etc. unterstützten mich die Herren Albert Glücksmann und stud. W. Kobbe. Auch an dieser Stelle sei ihnen verbindlichst gedankt. Wieweit Herr Kobbe an den elektrometrischen Messungen beteiligt ist, ist in der Abhandlung besonders hervorgehoben.

Auch dem Besitzer des Hôtels »Adler-Krone«, Herrn Ludwig Walther, dem ein Fünftel der Adlerquelle gehört, bin ich für sein großes Entgegenkommen zu Dank verpflichtet. Ebenso war die Kurverwaltung eifrig bestrebt, die Untersuchung zu fördern.
