

und Quecksilber zutropfen läßt, bis es an die Kapillare von A_2 gelangt. Nun schließt man 3 und öffnet 2 und 9, wodurch das Quecksilber, aus A_2 in U abfließend, das Gas über H nach A_2 zurückbefördert. Durch erneutes Schließen von 2 und 9, sowie Öffnen von 3, treibt man das Gas wieder nach A_1 und läßt es dann über H zurück nach A_2 fließen. Diesen Kreisprozeß wiederholt man 5—6 mal. Dann ist das Gasvolumen meist wieder so zusammengegangen, daß Nachfüllungen aus dem Gasometer notwendig werden.

Ist die Mischung in H verbraucht und noch nicht genug stickstoffreies Gas vorhanden, so schließt man 2, 6 und 5, nimmt H heraus und verdrängt das darin enthaltene Gas durch einen trockenen Kohlensäurestrom in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer³⁾. Dann setzt man ein neues Rohr mit Magnesiumkalkmischung ein, das man vorher mit dem stickstoffhaltigen Gase gefüllt hat. Man läßt zunächst 2 und 5 geschlossen, öffnet 6 und evakuiert durch 7 mittels der Quecksilberluftpumpe. Dann schließt man 7, läßt durch 2 Gas ein und setzt den Prozeß fort.

Hat man so viel Unabsorbierbares, als man gebraucht, so läßt man dies noch zehn- bis zwanzigmal den Kreisprozeß durchmachen, der oben beschrieben ist, indem man abwechselnd die Klemmschrauben 2 und 3 öffnet und schließt. Dabei muß man, um das Gas immer vollständig aus A_2 zu vertreiben, 9 stets schließen und erst wieder öffnen, wenn A_2 bis zur Kapillare mit Quecksilber gefüllt, 3 geschlossen und 2 geöffnet ist. Um das Gas aus A_1 vollständig zu verdrängen, hebt man einfach B_1 . Es ist zweckmäßig, das Unabsorbierbare zuletzt recht langsam durch K streichen zu lassen, indem man das Quecksilber aus C entsprechend in B_2 eintropfen läßt.

Am sichersten arbeitet man natürlich mit Quecksilberverschlüssen. In diesem Falle kann man die betreffenden Röhren des Apparates so gestalten, wie es Hempel in seinen „Gasanalytischen Methoden“ S. 153 angibt. Indessen habe ich auch bei Verbindungen mit gutem, dickwandigem Gummischlauch, der mit Ligaturen versehen war, durchaus einwandfreie Resultate erhalten.

Hat man nicht soviel Gas, um den in H und K befindlichen Rest entbehren zu können, so kann man diese beiden Röhren mittels einer Töplerschen Pumpe auspumpen und das Gas nach A_1 befördern⁴⁾.

Zuletzt wird das Gas in A_1 gesammelt und von da in Plückersche Röhren gefüllt oder nach Bedarf verwendet.

Der Apparat ist leicht zu bedienen, funktioniert bei sorgfältiger Bedienung ausgezeichnet und gestattet es, den Stickstoff sehr rasch und vollständig aus einem Gasgemisch zu entfernen. Die Hauptteile lieferte die Firma C. Desaga in Heidelberg.

³⁾ Daraus wird es wieder in den Gasometer gefüllt.

⁴⁾ Vgl. Hempel, „Gasanalyt. Methoden“ 3. Aufl., S. 362.

Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen.

Von Privatdozent Dr. F. HENRICH.

(Eingeg. d. 15./10. 1904.)

Wie schon früher¹⁾ kurz mitgeteilt wurde, habe ich bereits im April d. J. festgestellt, daß die heiße Quelle des Badehauses Adler-Krone²⁾ zu Wiesbaden radioaktiv ist. Inzwischen sind die Untersuchungen ergänzt und auf die wichtigsten Thermalquellen Wiesbadens ausgedehnt worden. Im folgenden seien einige Resultate kurz mitgeteilt, eine ausführliche Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen.

Der Nachweis der Radioaktivität wurde sowohl auf photographischem als auch auf elektrometrischem Wege erbracht. Im ersten Falle leitete ich das getrocknete Gas in einen Exsikkator aus rotem Glase, der vorher mit einigen photographischen Platten wurde. Noch im Dunkelmzimmer wurde er mit zwei lichtundurchlässigen Tüchern verhüllt und an der Quelle in eine verschlossene Kiste gestellt. Die Gase traten am Boden des Exsikkators aus und verbreiteten sich von da im Raume. Die photographischen Platten lagen mit ihrer Schichtseite nach oben und waren mit entsprechend hergerichteten Metallstücken belegt. Die Metallstücke kamen nicht direkt auf die Schichtseite zu liegen, sondern waren davon durch ein Stückchen Seidenpapier getrennt. Nachdem das Gas 22 Stunden durch den Exsikkator geleitet war, wurden die Platten entwickelt. Sie zeigten überall da eine starke Schwärzung, wo kein Metall lag. So entstand ein deutliches Bild der Metallstücke auf der Platte.

Als ich aber die Gase auf Schwefelwasserstoff prüfte, zeigte es sich, daß sie nicht frei davon sind. Schon R. und H. Fresenius teilten mit, daß das Wasser des Kochbrunnens der Adler- und Schützenhofquelle Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten, die sich aber chemisch nur unvollkommen nachweisen ließen. Bei den Gasen konnte ich den Nachweis mit Sicherheit erbringen. Ich leitete einen starken Strom der Gase verschiedener Quellen durch Lösungen von reinem Bleinitrat und Kupferchlorid. Nach einigen Stunden hatten sich wägbare Mengen von Metallsulfiden abgeschieden, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen Schwefel abschieden,

¹⁾ Chem.-Ztg. 1904, 575.

²⁾ Dem Besitzer dieses Badehauses, Herrn Ludwig Walther, bin ich für sein freundliches Entgegenkommen zu vielem Danke verpflichtet.

als man sie mit verdünnter Salpetersäure übergießt. Der Schwefel konnte durch alle seine Eigenschaften charakterisiert werden.

Da nun Gase, welche Schwefelwasserstoff enthalten, ebenfalls Bilder auf mit Metall belegten photographischen Platten erzeugten, so war der beschriebene Nachweis nicht einwandfrei. Darum befreite ich die Gase des Kochbrunnens von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, indem ich sie durch ein System von drei Waschflaschen mit Kalilauge 2:3 leitete. Als acht Liter des so erhaltenen Gases ein und einen halben Tag auf die entsprechend vorgerichtete photographische Platte wirkten, zeigten sich ebenfalls die Bilder der Metallstücke mit aller Deutlichkeit.

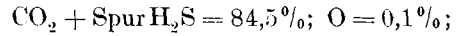
Weitaus sicherer und vor allen Dingen quantitativ gestaltet sich der Nachweis der Radioaktivität auf elektrometrischem Wege. Am besten verwendet man hier wohl die Apparate, welche Elster und Geitel beschrieben haben. Leider stand mir eine solche Apparatur bisher nicht zur Verfügung, (ich hoffe, später die Messungen mit einer solchen zu wiederholen), wohl aber ein recht empfindliches Exnersches Elektroskop. Mit Hilfe dieses Instruments und einer Glasglocke von 8,8 Litern, die im Inneren mit Kupferdrahtnetz ausgekleidet wurde, stellte ich einen dem erwähnten Apparat ähnlichen her³⁾. Selbstverständlich wurde das Drahtnetz im Inneren der Glocke zur Erde abgeleitet und geprüft, ob diese Leitung auch funktionierte.

Stets wurde vor einem Versuch die Zerstreuung der Luft im Elektrometerraum geprüft. Sie betrug meist rund 10 Volt in einer Stunde. Dann wurde getrocknetes Gas in abgemessener Menge in den Elektrometerraum gebracht.

Ein Vorversuch ergab, daß das Gas der Thermalquellen stark entladend auf das Elektroskop wirkt einerlei, ob letzteres mit positiver oder mit negativer Elektrizität geladen ist.

Bei allen Versuchen mit den Gasen wurden je 40 ccm derselben in getrocknetem Zustande in den Elektrometerraum eingeführt und der Spannungsabfall in einer bestimmten Zeit gemessen. Von dem so erhaltenen Werte wurde der Spannungsabfall der Zimmerluft in der gleichen Zeit abgezogen.

Hier seien die Resultate mitgeteilt, welche bei den Gasen des Kochbrunnens erhalten wurden. Das Gas, das dem Hauptsprudel der Quellen entströmt, zeigte, mit der Buntischen Burette analysiert, folgende Zusammensetzung:



Unabsorbierbares = 15,4%.

40 ccm dieses Gases in den 8,8 l fassenden Elektrometerraum gebracht, bewirkten bei einer Ladung des Elektroskops mit negativer Elektrizität einen Spannungsabfall von 79,6 Volt in einer Stunde.

Nun wurde die Kohlensäure dieses Gases absorbiert und 40 ccm des kohlensäurefreien Kochbrunnengases im Elektrometer unter gleichen Umständen geprüft. Jetzt fand in einer halben Stunde bereits ein Spannungsabfall von 144,3 Volt statt. Darnach ist die Kohlensäure gar nicht oder nur in geringem Maße der Träger der Radioaktivität.

Dies Resultat bestätigte sich bei der Adler- und Schützenhofquelle. Auch hier nahm die Radioaktivität bedeutend zu, als die Kohlensäure der Gase absorbiert war.

Um nun zu sehen, ob auch der Stickstoff eine ähnliche Rolle spielt wie die Kohlensäure, wurde eine größere Menge Kochbrunnengas von der Kohlensäure befreit.

40 ccm dieses Gases vermochten in einer Viertelstunde 60,8 Volt zu zerstreuen (stets bei Ladung mit negativer Elektrizität). Sodann wurde das Gas in einem Apparate, der Seite 1755 ff. beschrieben ist, 2—3 Stunden über glühendem Magnesiumkalkgemisch hin und her bewegt und von neuem 40 ccm des nunmehr sehr stickstoffarmen Gases im Elektrometer geprüft. Es zeigte sich, daß jetzt das Elektrometer in vier Minuten völlig entladen war, d. h. daß das Gas in dieser Zeit 184 Volt zerstreut hatte. Diese Tatsache wies darauf hin, daß hier ein ähnliches radioaktives Gas vorliegt, wie es Lösungen von Radiumsalzen entwickeln, und wie es auch in Quellwasser bereits beobachtet wurde⁴⁾.

Für die Emanation von Radium ist es charakteristisch, daß sie allmählich ihre Aktivität verliert und in vier Tagen nur noch die Hälfte der ursprünglichen Wirkung zeigt. Dabei verwandelt sie sich allmählich in Helium. In der Tat ergaben Versuche, daß das von Kohlensäure befreite Gas nach viertägigem Stehen nur noch ungefähr die halbe Anzahl Volts zu zerstreuen vermochte, wie im Anfang.

Um das Spektrum der Emanation und eventuell des Heliums nachzuweisen, wurde der Stickstoff mittels glühenden Magne-

⁴⁾ Himstedt, Ann. d. Phys. **13**, 573; Curie u. Laborde, Compt. r. d. Acad. d. sciences **138**, 1150; Ramsay.

³⁾ Vgl. auch Himstedt, Ann. d. Phys. **13**, 573.

siums und Calciums entfernt und der Rückstand bei 2—3 mm in eine Plückersche Röhre eingeschmolzen. Das Spektrum zeigte einen großen Reichtum an Linien und Banden und konnte bisher nicht von einem mit Luft analog hergestellten Spektrum unterschieden werden.

Die Heliumlinien waren auch nach längerem Liegen des Rohres nicht zu erkennen. Möglicherweise werden sie durch das Argonspektrum verdeckt, es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß hier ein von der wirklichen Radiumemanation (Exradio) verschiedenes Gas vorliegt. Jedenfalls müssen seine Eigenschaften noch eingehender studiert werden. Ich will versuchen, dies Gas durch flüssige Luft vom Argon zu trennen.

Wie das Gas, so ist auch das Wasser der Wiesbadener Thermalquellen radioaktiv. Nachdem ich die gasförmige Natur des radioaktiven Bestandteils entdeckt und seine enorme Beständigkeit gegen Hitze festgestellt hatte, versuchte ich, ob sich die Radioaktivität vielleicht durch Auskochen aus dem Wasser entfernen lasse. In der Tat ist dies so weit möglich, daß nur noch sehr geringe Mengen von Aktivität im Wasser zurückbleiben⁵⁾. Darum verband ich einen fast ganz mit 530 ccm Thermalwasser angefüllten Kolben mit einem unten gekühlten Azotometer und hielt das Wasser mindestens zwanzig Minuten lang im Sieden. Die entweichenden Gase fingen sich im Azotometer, wurden durch eine Chlorcalciumröhre in den Elektrometerraum (von 8,8 Litern) geleitet und mit 100 ccm Zimmerluft nachgespült. Bei dem Wasser der Quellen wurde stets unter gleichen Bedingungen gearbeitet, und so ergab sich der Spannungsabfall den das Gas aus je 530 ccm Wasser in einer Stunde bewirkte, bei zwei Hauptquellen:

1. beim Kochbrunnen zu 32,1 Volt⁶⁾,
2. bei der Schützenhofquelle zu 107,9 Volt.

Auffallend ist die starke Radioaktivität des Wassers der Schützenhofquelle, welche zwar genau dieselben festen Bestandteile enthält wie die anderen Thermalquellen, aber in bezug auf den Salzgehalt bedeutend hinter ihnen zurücksteht. E. Winter⁷⁾ hat vor Jahren die Ansicht geäußert, daß das Wasser der Schützenhofquelle sich vielleicht aus dem Thermalwasser durch Zutritt süßen Wassers

bilde. Dieser Ansicht widersprach aber R. Fresenius⁸⁾ auf Grund von Berechnungen über den Sachverhalt bei der Verdünnung von Kochbrunnenwasser mit süßem Wasser. In der Tatsache, daß die Schützenhofquelle im Vergleich zu anderen so stark radioaktiv ist, glaubte ich einen neuen Beweis gegen die Ansicht von Winter gefunden zu haben. Indessen fand sowohl Herr Professor A. Schmidt als auch ich, daß die meisten Süßwasserquellen und auch das Leitungswasser der Stadt recht beträchtlich, ja zum Teil stärker radioaktiv sind als mehrere der bedeutendsten Thermalquellen Wiesbadens. Es scheint demnach in Wiesbaden und seiner Umgebung viel Radioaktivität aus dem Boden zu entweichen.

Es war nun interessant, Anhaltspunkte über das Herkommen der Radioaktivität zu gewinnen. Einige Stunden von der Stadt entfernt befinden sich Basaltausbrüche, die man schon oft mit den Thermalquellen in Zusammenhang gebracht hat. Ohne Zweifel stammt dies Gestein von allen aus der Umgebung aus der größten Tiefe und konnte vielleicht der Träger der Radioaktivität sein. Eine Probe Basalt, die vor drei Monaten von einem anstehenden Felsen abgeschlagen worden war, erwies sich aber als inaktiv. 125 g des Pulvers nach Elster und Geitels Methode untersucht, zerstreute in einer Stunde nicht mehr negative Elektrizität, als die Zimmerluft. Ein Basalttuff dagegen zeigte sich ganz schwach radioaktiv. Bisher konnte von den Gesteinen, welche den geologischen Charakter Wiesbadens und seiner Umgebung bedingen, noch keins gefunden werden, das einigermaßen beträchtlich radioaktiv ist. Die Untersuchungen darüber sind aber noch nicht abgeschlossen.

Außer dem Gase und Wasser der Thermalquellen erwiesen sich auch ihre Sinter als radioaktiv. Während aber Gas und Wasser ihre Radioaktivität in kurzer Zeit einbüßen, ist das beim Sinter nicht der Fall. Ein Stück, das vor mindestens vierzehn Jahren aus dem Sprudelbassin des Kochbrunnens ausgebrochen worden war und seitdem mit der Quelle nicht mehr in Berührung kam, erwies sich noch als deutlich radioaktiv. 125 g seines Pulvers vermochten in einer Stunde noch 8 Volt zu zerstreuen (nach Abzug des Zerstreungsvermögens von Zimmerluft in der gleichen Zeit). Ja, eine andere sehr kalkreiche Sinterstufe, die vor noch längerer Zeit dem Wiesbadener Museum über-

⁵⁾ Nach zweitägigem Stehen hatte ausgekochtes Thermalwasser noch keine neue Aktivität produziert.

⁶⁾ Die Messungen wurden von Herrn stud. W. Kobbé ausgeführt.

⁷⁾ „Die Thermalquellen Wiesbadens in technischer Beziehung“, S. 16.

⁸⁾ Jahrb. d. nass. Vereins f. Naturkunde 1890, 19.

wiesen wurde, vermochte in einer Stunde noch 34 Volt zu zerstreuen⁹⁾. Frisch entnommener Sinter ist meist stärker radioaktiv als alter. Vielleicht ist im Sinter die Substanz aufgespeichert, welche die Radioaktivität der Quellen verursacht. Ich beabsichtige deshalb, sehr große Quantitäten des Sinters auf den radioaktiven Bestandteil hin verarbeiten zu lassen.

Die im Thermalquellenwasser gelösten Salze sind nur schwach radioaktiv. 125 g Abdampfungsrückstand zerstreuten in einer Stunde nur 4,4 Volt¹⁰⁾. Als dieser Rückstand nach drei Wochen von neuem geprüft wurde, zeigte er genau denselben geringen Spannungsabfall.

Bei den langwierigen und mühevollen Arbeiten beteiligten sich die Herren Albert Glücksmann und stud. W. Kobbe. Inwieweit der letztere elektrometrische Arbeiten ausführte, ist jedesmal oben angegeben. Es sei mir gestattet, den beiden Herren auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Spiritus aus Holzabfällen.

Berichtigung zu dem Vortrage über „Neuere Fortschritte in der chemischen Verwertung der Walderzeugnisse und des Torfes“.

Von H. WISLICENUS, Tharandt.

Der genannte Vortrag ist als Sonderausgabe aus dem Bericht des Sächsischen Forstvereins 1904 kürzlich (bei Craz & Gerlach in Freiberg) erschienen (vgl. S. 1772). A. Classen nahm hieraus Anlaß, mich auf ein Versehen aufmerksam zu machen, das ich mit dem Ausdruck besten Dankes an Herrn Geheimrat Classen hierdurch berichtigen möchte.

Bei der Niederschrift meines Vortrages habe ich auf Grund der mir schriftlich und mündlich zugegangenen Mitteilungen über das Roth-Gentzensche Verfahren — und zwar unmittelbar durch unrichtige Zahlenangaben in den Roth-Gentzenschen Patentanmeldungen veranlaßt — weitaus zu niedrige Ausbeuten für die Patentverfahren von Simonsen und Classen angeführt.

In der noch sehr spärlichen Literatur über diesen Gegenstand finden sich außer den erwähnten Patentschriften nur die schönen Ab-

handlungen von Simonsen¹⁾, nach denen ich übrigens auch bisher bei meinen Vorträgen über Forstchemische Technologie an der Forstakademie Tharandt die Ausbeute aus 100 kg luftgetrocknenen Sägespänen mit ca. 25 % Wassergehalt zu rund 6—7 l anzuführen pflegte. Herr Classen hat mich nun durch Vorlage von authentischen Berichten aus England, Frankreich und den Vereinigten Staaten überzeugt, daß die von ihm schon in seiner Patentschrift angegebene Ausbeute an absolutem Alkohol, welche nicht, wie ich in meinem Vortrage sagte, 3 l, sondern 12—14 l beträgt, auch in fabrikmäßigem Betrieb seit mehreren Jahren erhalten wird. Gentzen und Roth bezeichnen die Ausbeute nach ihrem Verfahren zu 15—17 l 80 % igem Alkohol, was etwa 12—13,6 l absoluten Alkohols entspricht. Neuerdings behauptet die Inhaberin des Roth-Gentzenschen Patentes, die Internationale Spiritus-Industrie G. m. b. H., bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd sogar weit mehr Ausbeute erzielt zu haben. Infolgedessen, zum Teil auch infolge der günstigen Zeugnisse von Wittmack und Saare habe ich das Rothsche Verfahren vermutlich überschätzt. Ein sicheres Urteil über das letztere zu gewinnen, wird erst dann möglich sein, wenn die Ergebnisse der von verschiedenen Seiten veranlaßten Nachprüfungen der Patentanmeldung der Int. Spiritus-Ind.-Ges. bekannt werden. Ich habe aus Zeitmangel eine solche Nachprüfung vorläufig unterlassen, da mir bekannt geworden ist, daß man in einem der Laboratorien der Technischen Hochschule Dresden schon seit einiger Zeit damit beschäftigt ist.

Hervorheben möchte ich noch, daß mein Vortrag den ausgesprochenen Zweck hatte, gerade die Anfänge neuer industrieller Entwicklungen zu schildern, und zwar mehr vom zusammenfassend referierenden Standpunkt als auf Grund eigener Erfahrungen. Erfahrungsurteil kann in derartigen neuesten technologischen Dingen doch nur derjenige besitzen, der in einem solchen Sondergebiet mitgearbeitet oder als Gutachter die Einzelheiten gründlich kennen zu lernen Gelegenheit gehabt hat.

Herr Classen hat übrigens sein Verfahren außerhalb der Patentschrift nirgends bekannt gegeben, dagegen kürzlich durch Vorlage authentischer Berichte aus England, Frankreich und den Vereinigten Staaten mich davon unterrichtet, daß sein Verfahren auch schon in fabrikmäßigem Betrieb bei gleichzeitiger Brikettierung der Rückstände vollen Erfolg erzielt hat.

Mein unter Vorbehalt (vgl. S. 29 d. Broschüre, vorletzter Absatz) ausgesprochener Hinweis auf die künftige große Bedeutung der Spiritusbereitung aus Holz bleibt also bestehen, nur mit Übertragung des Gesagten auf das Classensche Verfahren, auch wenn die weitergehenden Behauptungen der Rothschen Patente noch Bestätigung finden sollten. Darüber muß ich mich einstweilen eines Urteils enthalten.

Tharandt, im Oktober 1904.

⁹⁾ Ich verdanke diese und noch andere Stücke dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Verwalters der mineralogisch-geologischen Abteilung des Wiesbadener Museums, Herrn Dr. L. Grünhut. Auch an dieser Stelle danke ich Herrn Dr. Grünhut bestens für die Überlassung des wertvollen Materials.

¹⁰⁾ Von Herrn stud. W. Kobbe bestimmt.

¹⁾ Vgl. diese Z. 1898, 195. 219. 162. 1007.