

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 2.

11. Januar 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrnstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Brühl 14. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

F. Henrich: Weitere Mitteilungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen 49.

G. Schulze-Pillot: Bericht über Versuche an Steinzeugexhaustoren der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke-Aktiengesellschaft in Charlottenburg (D. T. S.-Exhaustoren) 51.

A. C. Chapman u. H. D. Law: Über den Nachweis geringer Mengen Arsenik 67.

## Sitzungsberichte.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg: Prof. Th. Curtius: Azomethanderivate 69.

## Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 69; — Mineralöle, Asphalt 84.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Seidenerzeugung der Welt im Jahre 1905; — Die Produktion von Schwefel in den Vereinigten Staaten von Amerika; — Die Firnisindustrie der Vereinigten Staaten; — Chicago; — Ein- und Ausfuhr der wichtigsten Waren in Australien mit Deutschlands Anteil 86; — Chiles Erzeugnisse der Berg- und Hüttenindustrie 87; — Die Zucht der Seidenraupe in Südwestafrika 88; — Wert der Mineralproduktion Australiens bis Ende 1905; — Neusüdwales; — Berlin; — Der Drogen- und Chemikalienhandel 89; — Die Vorzüge der Kalidüngung; — Für die chemische Reichsanstalt; — Essen; — Krefeld; — Nürnberg; — Handelsnotizen 90; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen: VI. int. Kongreß für angew. Chemie, Organisationskomitee; — Generalversammlung des Syndikats für die Interessen der schweizerischen Pharmazie; — Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten; — Der III. int. Milchkongreß; — Personal- und Hochschulsachrichten 91; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 92; — Patentlisten 93.

## Verein deutscher Chemiker:

Vorstände der Bezirksvereine Frankfurt, Mittelfranken, Württemberg 96.

## Weitere Mitteilungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen.

Von Prof. Dr. F. HENRICH-Erlangen.

(Eingeg. d. 2./11. 1906.)

Bei meinen Untersuchungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen habe ich z. T. in Gemeinschaft mit Herrn Günther Bugge an dieser Stelle<sup>1)</sup> schon mehrmals von den Gasen berichtet, die den drei Hauptquellen entströmen. Außer den schon früher aufgefundenen Gasen (bes. Kohlensäure, Stickstoff, etwas Sauerstoff) wies ich dann geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, Argon und in dem Adlerquellengas auch Radiumemanation nach. Die weitere Untersuchung hat nun ergeben, daß auch die Gase des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle Radiumemanation enthalten. Schon von Anfang an richtete ich mein Augenmerk auf die Anwesenheit von Helium in den Gasen, das ja als Zersetzungsprodukt der Radiumemanation vorhanden sein mußte. Aber mehrere Versuche, es nachzuweisen, mißlangen, weil die linienreichen Funkenspektren des Stickstoffs und Argons, die in größerer Menge vorhanden sind als Helium, dessen Spektrum nicht in Erschei-

nung treten ließen. Ist es doch längst bekannt, daß Helium bei Gegenwart anderer Gase im Funkenspektrum nur gesehen wird, wenn es z. B. neben Wasserstoff und Stickstoff in einer Menge von 10%, neben Argon bei 0,58 mm in einer solchen von über 25% vorhanden ist.

Nun hat vor kurzem Dewar<sup>2)</sup> gezeigt, daß Kohle — und besonders gute Kokosnußkohle — bei der Temperatur der flüssigen Luft so gierig Gase absorbiert, daß man mit Hilfe dieser Eigenschaft leicht das Vakuum des Kathodenlichtes erzeugen kann. Dabei zeigt die Kohle den verschiedenen Gasen gegenüber nicht die gleiche Absorptionsfähigkeit. 1 qcm Kokosnußkohle absorbiert z. B. bei  $-180^{\circ}$ :

|         |             |
|---------|-------------|
| 135 ccm | Wasserstoff |
| 155 „   | Stickstoff  |
| 230 „   | Sauerstoff  |
| 175 „   | Argon       |
| 15 „    | Helium usw. |

Während also Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon u. a. leicht verschluckt werden, zeigt sich gegen die Aufnahme von Helium ein auffallend großer Widerstand. Schon Dewar hat diese Tatsache zum Nachweis geringer Mengen Helium be-

<sup>1)</sup> Diese Z. **17**, 1757 (1904); **18**, 1011 (1905).

<sup>2)</sup> Dewar, Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 261 (1904); Wohl, Berl. Berichte **38**, 4149 (1905); Erdmann, Berl. Berichte **39**, 192 (1906).

nutzt und festgestellt, daß man es auf diesem Wege in Gemischen noch nachweisen kann, wenn seine Menge auch nur  $\frac{1}{1000}$  der gesamten Gasmenge beträgt. In der Tat ließ sich nach dieser Methode Helium auch in den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen nachweisen. An ein nicht zu enges Glasrohr wurden Geißler'sche Röhren und ein Gefäß angeschmolzen, das sogen. „Blutkohle I“ enthielt, welche mir die Firma H. Flemming in Kalk bei Köln in dankenswerter Weise gratis zur Verfügung stellte. Diese Röhrenkombination wurde zunächst unter Erhitzen der Geißler'schen Röhren mit der Quecksilberluftpumpe bis zum Kathodenvakuum evakuiert. Dann füllte ich sie mit Kochbrunnengas, das von Kohlensäure befreit und scharf getrocknet war. Nun wurde von neuem evakuiert und dieser Prozeß fünfmal wiederholt. Zuletzt wurde, nachdem das Gas eingefüllt war, von der Quecksilberluftpumpe und dem Gasometer abgeschmolzen und nun die Kohle mit flüssiger Luft<sup>3)</sup> gekühlt. Allmählich entstand ein Vakuum, in dem beim Stromdurchgang zuerst Stickstoff, Argon und Wasserstoff vorherrschten. Im Laufe der Zeit trat aber die rötlichviolette Farbe jener Gase in den Kapillaren der Geißler'schen Röhre zurück und machte mehr und mehr jener weißlichen Platz, die für glühendes Helium charakteristisch ist. Im Spektralapparat sah man zuerst die gelbe Heliumlinie aufblitzen und sich im Laufe weniger Minuten zu voller Stärke entwickeln. Damit kamen denn auch sämtliche für Helium charakteristische Linien zum Vorschein, von den roten bis zu den violetten. Beim Vergleich mit einem Heliumrohr zeigte sich völlige Identität.

Ein Versuch, auch die Emanation der Quellengase in Geißler'sche Röhren einzufüllen und zu untersuchen, führte nicht zu einem positiven Resultat, es werden übrigens noch weitere Versuchsarrangements hierfür ausprobiert werden. Als die Gase durch U-Röhren geleitet wurden, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, konnte ein Leuchten der kondensierten Emanation auch mit gut ausgeruhtem Auge bisher nicht bemerkt werden, wohl aber leuchtete gekühlte Siedot'sche Blende auf, als von Kohlensäure befreites Kochbrunnengas in langsamem Strome darüber geleitet wurde.

Schon früher<sup>4)</sup> wurden Messungen der Radioaktivität des Wassers mitgeteilt, die aber noch nicht genau waren und nur für den Vergleich der Wiesbadener Quellen untereinander Wert hatten. Inzwischen sind mit verbesserten Apparaten Neumessungen vorgenommen worden, die nun auch den Vergleich mit allen anderen Quellen gestatten.

Die zur Messung der Radioaktivität des Wassers gebräuchlichen Apparate stellen Zylinderkondensatoren dar, deren äußere Elektrode zugleich der Behälter für die aktivierte Luft ist. Die innere Elektrode — der sogen. Zerstreuungskörper — steht dabei in Verbindung mit einem Exner'schen Elektroskop, das am besten die von Elster und Geitel angebrachten Verbesserungen — Bernsteinisolation, Natriumtrocknung, Aluminiumblätt-

chen, Vorrichtung zum parallaxenfreien Ablesen — enthält. Das Elektroskop wird bei jedem Versuch auf ein Potential von 200–250 Volt gebracht. Bei konstanter Kapazität dieses Systems kann die Entladungsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den Potentialabfall in Volt, zur Messung der Stärke der Radioaktivität gelten. Man bestimmt zuerst den Potentialabfall im System, wenn sich Zimmerluft zwischen den Elektroden befindet; man bezeichnet ihn als die Luftzerstreuung. Nun bringt man die Luft mit der im Wasser enthaltenen Emanation in Berührung. Sie wird ionisiert und die Elektrizität kann schneller als bisher vom Zerstreuungskörper abgeführt werden. Man wartet, bis der so entstehende elektrische Strom einen maximalen Wert konstant beibehält, dann ist der „Sättigungsstrom“ erreicht. Die Stärke dieses Sättigungsstromes ist das gebräuchliche Maß für die Radioaktivität des Wassers. Als Einheit nahmen wir die allgemein gebräuchliche, nämlich den Potentialabfall, der in einer Stunde durch die Emanationsmenge hervorgerufen wird, die sich in einem Liter Wasser befindet.

Von den üblichen Zylinderkondensatoren fanden wir das Fontoskop von Engler und Sieveking<sup>5)</sup> als ungemein handlich und praktisch. Wir benutzten die Form, welche l. c. durch Fig. 232 dargestellt wird, und stets kam ein Liter Wasser zur Untersuchung. An den beobachteten Werten für den Voltabfall wurden in üblicher Weise<sup>6)</sup> die Korrekturen für die Luftzerstreuung, den im Wasser verbliebenen Restbetrag der Emanation, sowie für die Induktion der Gefäßwand angebracht.

| Namen der Quelle                  |   | Voltabfall pro<br>1 l in<br>1 Std. | E. S. E.<br>i. 10 <sup>3</sup> | Temp.<br>der<br>Quelle |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Quellen der<br>Quellen-<br>spalte | Kochbrunnen . . .                           | 721                                | 10,2                           | 68°                    |
|                                   | Spiegelquelle <sup>7)</sup> . . .           | 467                                | 6,6                            | 66°                    |
|                                   | Adlerquelle <sup>8)</sup> . . .             | 379                                | 5,3                            | 64°                    |
|                                   | Schützenhofquelle . .                       | 4117                               | 58,0                           | 50°                    |
|                                   | Faulbrunnen . . .                           | 291                                | 4,1                            |                        |
|                                   | *Bäckerbrunnen <sup>9)</sup> . . .          | 72                                 | 1,0                            | 56°                    |
|                                   | *Quelle von Herrn Dr. Kurz <sup>10)</sup>   | 6859                               | 96,6                           | 42(?)°                 |
|                                   | *Quelle d. Schwarzen Bocks <sup>11)</sup>   | 305                                | 4,3                            | 59°                    |
|                                   | *Quelle des Pariser Hofes .                 | 1813                               | 25,5                           | 58°                    |
|                                   | *Leitungswasser des Laboratoriums . . . . . | 381                                | 5,8                            |                        |

Da nun die verschiedenen Experimentatoren mit Apparaten verschiedener Kapazität arbeiten, so sind die so erhaltenen Werte des Voltabfalles pro 1 l und 1 Stunde nicht direkt untereinander ver-

<sup>5)</sup> Z. f. Elektrochem. **11**, 716 (1905);

<sup>6)</sup> l. c. u. Mache, Wiener Monatshefte **36**, 599 (1905).

<sup>7)</sup> Da die Quelle selbst nicht zugänglich ist, konnte das Wasser erst in einer Entfernung von ca. 100 m vom Ursprung entnommen werden.

<sup>8)</sup> u. <sup>9)</sup> Bei beiden Quellen wurde in der letzten Zeit die Umgebung stark verändert, zum Teil unterminiert.

<sup>10)</sup> Die starke Aktivität dieser Quelle wurde bereits vor zwei Jahren von Herrn Prof. A. Schmidt in Wiesbaden entdeckt. Vgl. Jahresbericht d. Königl. Realgymnasiums in Wiesbaden 1905, X, sowie Physikal. Zeitschr. 1904.

<sup>11)</sup> Gemeinsame Quelle der Badhäuser: Schwarzer Bock, Vier Jahreszeiten und Drei Lilien.

<sup>3)</sup> Der Firma Limbach u. Bonert (Lindesch's Eiswerk) in Unterbarmen sei auch an dieser Stelle für die Lieferung von flüssiger Luft bestens gedankt.

<sup>4)</sup> l. c. 1905 und Wiener Monatshefte 1905.

gleichbar für Quellen, die nicht mit dem gleichen Apparate untersucht wurden. Darum machte M a c h e den Vorschlag, die Sättigungsstromstärke  $i$  in absoluten elektrostatischen Einheiten auszu-drücken. Da diese Zahlen für  $i$  unbequem klein sind, rät M a c h e dazu, den tausendfachen Betrag der Sättigungsstromstärke, also  $i \cdot 10^3$ , anzugeben. Diesem jetzt wohl allgemein üblichen Gebrauch ist auch in der Tabelle auf S. 50 Rechnung getragen.

Die Aktivität der mit einem Stern bezeichneten Quellen wurde von Herrn stud. G ü n t h e r B u g g e gemessen.

Schon früher beobachteten Engler und Sieveking, daß die Aktivität der Quellen von Baden-Baden starken Schwankungen unterworfen ist. So betrug die Aktivität der Büttquelle einmal  $i \cdot 10^3 = 82$ , ein anderes Mal, bei geringem Wasserzulauf,  $i \cdot 10^3 = 109$ . Ähnliche Beobachtungen machte ich bei den Wiesbadener Thermalquellen. Die Schützenhofquelle z. B. ergab an verschiedenen Tagen folgende Werte für  $i \cdot 10^3 = 61, 58, 54$ . Kleiner scheinen die Schwankungen beim Leitungswasser zu sein, wo an zwei verschiedenen Tagen die Werte 5,4 und 5,8 für  $i \cdot 10^3$  gefunden wurden. Durch welche Ursachen die Schwankungen bei den Wiesbadener Thermalquellen bedingt sind, konnte bisher noch nicht festgestellt werden. Jedenfalls müssen die Quellen zu verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenen Barometerständen, bei Regenwetter und in regenfreien Perioden usw. geprüft werden.

Da von anderer Seite eine ausführliche vergleichende Zusammenstellung der Radioaktivität der Mineralquellen beabsichtigt ist, so beschränke ich mich hier nur auf einige der bekanntesten Thermen:

#### Baden-Baden<sup>12)</sup>.

| Namen der Quelle           | E. S. E.<br>$i \cdot 10^3$ |
|----------------------------|----------------------------|
| Büttquelle . . . . .       | 82(109)                    |
| Murquelle . . . . .        | 24                         |
| Freibadquelle . . . . .    | 9,9                        |
| Friedrichsquelle . . . . . | 6,7                        |
| Ursprungsquelle . . . . .  | 6,0                        |
| Klosterquelle . . . . .    | 5,8                        |
| Fettquelle . . . . .       | 4,5                        |
| Kirchenquelle . . . . .    | 3,3                        |

#### Karlsbad<sup>13)</sup>.

|  |      |
|--|------|
| Eisenquelle . . . . .                  | 38,4 |
| Mühlbrunnen (Vordere Quelle) . . . . . | 31,5 |
| Schloßbrunnen . . . . .                | 17,4 |
| Roter Säuerling . . . . .              | 14,0 |
| Dorotheensauerbrunn . . . . .          | 7,1  |
| Felsenquelle . . . . .                 | 4,1  |
| Kaiser-Karlsquelle . . . . .           | 3,7  |
| Mühlbrunnen (hintere Quelle) . . . . . | 3,1  |

#### Gastein<sup>14)</sup>.

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Grabenbrückerquelle . . . . .        | 155 |
| Elisabethquelle (Hauptort) . . . . . | 133 |
| Wasserfallquelle . . . . .           | 106 |

<sup>12)</sup> C. Engler, Z. f. Elektrochem. **11**, 177 (1905).

<sup>13)</sup> M a c h e, Wiener Monatshefte **36**, 606 (1905).

<sup>14)</sup> M a c h e, Wiener Monatshefte **36**, 357 (1905).

| Namen der Quelle                      | E. S. E.<br>$i \cdot 10^3$ |
|---------------------------------------|----------------------------|
| Chorinskyquelle . . . . .             | 83,4                       |
| Elisabethquelle (Südquelle) . . . . . | 73,7                       |
| Franz Josephsstollen . . . . .        | 64,5                       |
| Chirurgenquelle . . . . .             | 54,5                       |
| Doktorquelle . . . . .                | 31,5                       |
| Elisabethquelle . . . . .             | 3,7                        |

#### Wiesbaden.

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| Quelle Dr. Kurz. . . . .            | 96,6 |
| Schützenhofquelle. . . . .          | 58,0 |
| Quelle des Pariser Hofes . . . . .  | 25,5 |
| Kochbrunnen. . . . .                | 10,2 |
| Spiegelquelle. . . . .              | 6,6  |
| Adlerquelle. . . . .                | 5,3  |
| Quelle des Schwarzen Bocks. . . . . | 4,3  |

Zu diesen Untersuchungen stand mir eine Subvention der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung. Herrn Kommerzienrat A l b e r t in Wiesbaden, der einen Beitrag zur Anschaffung eines Fontaktoskops lieferte, danke ich auch an dieser Stelle bestens.

Auch diesmal assistierte mir Herr stud. G ü n t h e r B u g g e bei diesen, z. T. recht langwierigen und mühsamen Untersuchungen in ausgezeichnete Weise.

## Bericht über Versuche an Steinzeug-Exhaustoren der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke- Aktiengesellschaft in Charlottenburg. (D. T. S.-Exhaustoren.)

Von Prof. G. SCHULZE-PILLOT, Danzig-Langfuhr.  
(Eingeg. d. 29./10. 1906.)

In Heft 10 des 19. Jahrganges dieser Z. ist über Versuche berichtet, die zur Feststellung der Leistungsfähigkeit der D.T.S. Zentrifugalpumpen aus Steinzeug auf Veranlassung der Erbauerin, der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Charlottenburg, vom Verf. angestellt worden waren.

In Verfolg ihres Wunsches, jede fertiggestellte Maschine vor dem Versand einer einwandsfreien Prüfung auf die Güte der Konstruktion, des Materials und der Ausführung zu unterwerfen, trat nun die genannte Firma an die weitere Aufgabe heran, auch für ihre Exhaustoren aus Steinzeug ein Verfahren zur leichten und handlichen Prüfung von Leistung, Kraftbedarf und Wirkungsgrad festzustellen. Bedingung war dabei, daß das Verfahren ermögliche, jedem Exhaustor beim Versand einen Ausweis über die erfolgte Prüfung beizugeben, aus dem in Form eines Diagramms die unter verschiedenen Bedingungen geförderte Luftmenge hervorgehe. Ferner sollte die Bestimmung der geförderten Gasmenge tunlichst unter Verwendung eines selbstregistrierenden Instrumentes erfolgen, um Beobachtungsfehler und Willkürlichkeiten der Ablesung auszuschließen. Um ferner jede Störung des Beobachters zu verhindern, waren die empfindlicheren Instrumente in einem besonderen Meßzimmer untergebracht, das später im Zusammenhang