

seiner Assistenten und Schüler. Die Freude darüber konnte in so rührender und liebenswürdiger Form zum Ausdruck kommen, als wenn er selber die Entdeckungen gemacht hätte. Wahre Herzensgüte und ein großer Zug lagen im Charakter und in der Persönlichkeit unseres V o l h a r d: Ehrlich und offen in seinen Äußerungen und in seiner Kritik, immer bereit zu helfen und einzugreifen, doch ein Gegner von Formalismus und Schematismus, ließ er jedem die Individualität und Freiheit. Alle, die ihm näher gestanden, vereinigten sich vor wenigen Jahren zur Feier seines 70. Geburtstages und stellten ihm den Dank ab für das, was sie als Schüler und Freunde von ihm durch Anregung, Lehre und Rat empfangen haben.

Die hohe Gestalt und die imponierende Erscheinung des Verstorbenen, der mit seinen ausdrucksvollen Augen oft mehr als mit vielen Worten zu sagen verstand, werden fortleben in unserer Erinnerung.

Vorländer.

Über die Bestimmung und zweckmäßige Berechnung der Radioaktivität von Mineralquellen.

Von Prof. Dr. F. HENRICH in Erlangen.

(Eingeg. 10./1. 1909.)

In einer Abhandlung: „Über ein verbessertes Verfahren zur Analyse der Mineralquellengase“¹⁾ kommen L. Grünhut und E. Hintz vom chemischen Laboratorium Fresenius in Wiesbaden auch auf die Radioaktivität des Wiesbadener Kochbrunnenwassers zurück. Sie hatten sich mit diesem Gegenstande schon zwei Jahre vorher beschäftigt und waren zu Resultaten gekommen, die mit meinen Befunden über den gleichen Gegenstand nicht übereinstimmen.

Zur Geschichte dieser Frage sei bemerkt, daß die Radioaktivität der Gase, die den Wiesbadener Thermalquellen frei entströmen, bereits Ostern 1904 von mir festgestellt wurde²⁾. Ich sprach bald darauf die Vermutung aus, daß auch die anderen Bestandteile (Wasser und Sinter) radioaktiv sein müssen und konnte das im Hochsommer 1904 experimentell bestätigen. Zu dieser Zeit begann auch Herr Prof. A. Schmidt-Wiesbaden sich mit Untersuchungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Quellen zu beschäftigen, und wir einigten uns dahin, daß Herr Prof. Schmidt vorzugsweise die kalten, ich die heißen Quellen untersuchen sollte. Die Resultate sind in einer Anzahl von Abhandlungen niedergelegt.

Als 1907 die „chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden“ von L. Grünhut und E. Hintz erschien, fand ich, wie erwähnt, Unstimmigkeiten mit meinen Resultaten. Vor allem hatte ich mit den mir zur Verfügung stehenden Instrumenten keine andere Emanation als Radiumemanation im Wasser der Wiesbadener Thermalquellen nachweisen können und einem anderen Forscher war es ähnlich ergangen. Grünhut und Hintz hatten aber ein viel rascheres Herabsinken der Intensität

der Strahlung beim Kochbrunnenwasser beobachtet und daraus geschlossen, „daß die im Wiesbadener Kochbrunnen enthaltene radioaktive Emanation nicht ausschließlich durch Radium hervorgebracht worden sein kann“³⁾.

Daraufhin teilte ich in den Osterferien 1908 Herrn Dr. L. Grünhut meine Zweifel mit und beantwortete seine Fragen nach meinem Resultate dahin, daß ich nach vier Tagen nur noch ungefähr die Hälfte der Wirksamkeit der Emanation des Kochbrunnenwassers beobachtet habe als am ersten Tage. Meiner Anregung folgend, hat Herr Dr. Grünhut die betreffenden Versuche wiederholt und teilt in Gemeinschaft mit E. Hintz mit, daß jetzt ein Rückgang, „der recht genau der Halbwertskonstante der Radiumemanation entspricht“⁴⁾, beobachtet worden sei, so daß nun Übereinstimmung mit meinen Befunden herrscht.

Eine andere Bemerkung⁵⁾ über die Messung der Radioaktivität von Mineralquellen scheinen Grünhut und Hintz indessen mißverstanden zu haben. Nachdem es durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen worden ist, daß die Radioaktivität der Quellen eine wichtige Ergänzung zur Charakterisierung dieser Naturgebilde ist, kam es darauf an, ein Maß zu vereinbaren, das allgemein vergleichbar ist, auch wenn mit den verschiedensten Elektroskopen gearbeitet wurde. Ein Vorschlag von Maché⁶⁾ hatte sich hierbei schon bewährt und war von Engler und Sieveking u. a. bereits empfohlen worden. Danach bestimmt man die Mengenemanation in einem Liter Wasser. Man verteilt sie zunächst in ein bestimmtes Luftvolumen, läßt dies sich bis zum Sättigungsstrom aktivieren und bestimmt in diesem Zustande die Geschwindigkeit des Voltabfalles in 60 Minuten. Dieser Voltabfall wird nach bestimmten Korrekturen in absolute elektrostatische Einheiten umgerechnet und der so erhaltene Wert mit tausend multipliziert. Dadurch entstehen runde, leicht übersehbare Zahlen. In einem Jahresberichte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität hatte ich darauf hingewiesen, daß das chemische Laboratorium von Fresenius auch bei neueren Untersuchungen, diesem schon allgemein befolgten Gebrauch sich noch nicht angeschlossen hat, und daß die Art, wie H. Fresenius und E. Hintz ihre Resultate über die Radioaktivität einer Anzahl von Quellen gaben, einen Vergleich mit anderen Quellen nicht zuläßt.

Grünhut und Hintz haben diese Kritik nun so aufgefaßt, als wäre unbedingt ein Fontaktoskop nötig, um allgemein vergleichbare Zahlen zu erhalten. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Wer öfters Wasser auf Radioaktivität zu untersuchen hat, der bedient sich freilich am besten des

³⁾ Jahrb. d. nass. Vereins für Naturkunde 1907, 68.

⁴⁾ I. c. 40.

⁵⁾ Diese Z. 22, 389 (1909).

⁶⁾ Natürlich und gemeinverständlich wäre es, die Stromstärke in Ampère resp. Billiampère auszudrücken (Engler Sieseck, Z. anorg. Chem. 53, 8, Anm. 1), indessen hat sich das obige Maß bereits so eingebürgert und gibt so bequeme Zahlen, daß man wohl am besten bei den Macheeinheiten bleibt. Eine elektrolytische Einheit ist = 0,000 000 000 33 Amp. 1 Macheeinheit wäre der tausendste Teil hiervon.

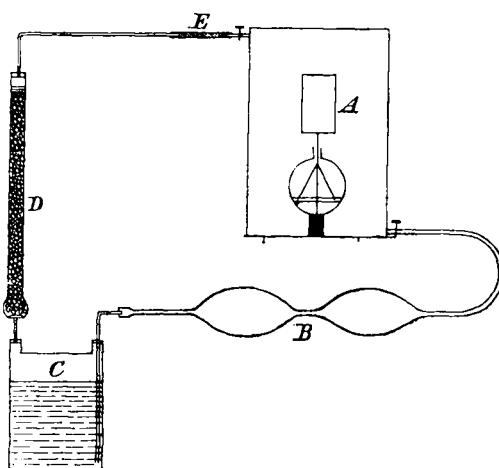
¹⁾ Z. anal. Chem. 49, 25 (1910). D. Z. 22, 1965.

²⁾ Chem.-Ztg. 1904, 575. D. Z. 17, 1757.

Fontaktoskops. Es ist unschwer bis an die Quelle zu transportieren, läßt sich leicht und rasch zusammensetzen und handhaben usw., kurz es ist bis jetzt das kompendiöseste Instrument für solche Untersuchungen. Aber man kann die Aktivität von Quellen gerade so genau mit anderen Elektroskopern bestimmen, z. B. mit dem so viel gebrauchten Instrumente von Elster und Geitel. Dabei ist es einerlei, ob man das aus einem Liter Wasser ausgekochte radioaktive Gas in die Elektroskopglocke einführt, oder ob man die sog. Zirkulationsmethode verwendet, die früher auch im Fresenius'schen Laboratorium nach dem Vorgange von Himstedt, A. Schmidt u. a. benutzt wurde.

Das Wesentliche ist die Umrechnung des korrigierten Voltabfalls in absolutes elektrostatisches Maß. Das wäre auf Grund der früheren Resultate von H. Fresenius und E. Hintz ohne weiteres möglich gewesen, wenn sie die Kapazität ihres Elster-Geitelschen Elektroskops angegeben hätten. Um das früher Versäumte nachzuholen, wählen sie jetzt nicht den natürlichen direkten Weg, sondern einen Umweg mit unbewiesenen Voraussetzungen. „Die Umrechnung ist in der Weise vorgenommen, daß vorausgesetzt wurde, das Verhältnis zwischen dem Spannungsabfall im Elster-Geitelschen Apparat und im Fontaktoskop sei bei den gleichen Apparaten und gleicher Versuchsanordnung konstant.“ Diese Annahme ist äußerst gewagt und vor allen Dingen experimentell unbewiesen. Sie ist aber auch völlig unnötig, weil man bei Kenntnis der Kapazität des Elster-Geitelschen Apparates direkt aus den Versuchsresultaten die Radioaktivität in Macheeinheiten umrechnen kann. Da über diese Verhältnisse völlige Unklarheit zu herrschen scheint, so gebe ich hier eine Ableitung, von der ich annehmen kann, daß sie leicht verständlich ist.

Einer quantitativen Bestimmung der Radioaktivität eines Wassers sei die Zirkulationsmethode mit dem Elster-Geitelschen Elektroskop zugrunde gelegt. Der Apparat wird aus der Zeichnung leicht verständlich.



A ist das Elster-Geitelsche Elektroskop, B ein Gummiblase oder ein anderer Apparat, um die Luft in Zirkulation zu versetzen, C ist eine Woulfesche Flasche von 1,25—1,5 l Inhalt,

D ein längeres, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, E ein Glas- oder Metallrohr, das mit Metallwolle oder feinem Drahtgeflecht gefüllt ist. Alle Teile sind durch Gummischläuche hermetisch miteinander verbunden, und in den vorderen Teil des Metallrohres des oberen Hahnes der Elektroskopglocke ist ein noch zusammengerolltes Stückchen Messing- oder Kupferdrahtnetz eingeschoben. Die Glocke selbst ist zur Erde abgeleitet.

Zuerst füllt man in die Woulfesche Flasche so viel dest. Wasser, als man anderes Wasser untersuchen will (am besten 1 l), setzt die Luft mittels B genügend lange in Umlauf und bestimmt dann den Zusammenfall der Elektroskopblättchen in 60 Minuten. So erhält man die sog. Luftzerstreuung, die dadurch bedingt ist, daß überall in der Luft geringe Mengen Emanation vorhanden sind, die die Luft aktivieren. Nachdem die Luftzerstreuung bekannt ist, wird C sehr vorsichtig mit dem zu untersuchenden Wasserquantum beschickt, läßt man wieder die Luft im Kreisstrom mittels B durch das Wasser in Cirkulieren und bestimmt nach einiger Zeit wieder den Zusammenfall der Elektroskopblättchen in 60 Minuten. Von diesem Betrage muß nun noch ein besonders zu bestimmender Betrag abgezogen werden. Durch die Selbstersetzung der Emanationen des Wassers werden nämlich auf den Wänden der Apparatur radioaktive Körper niedergeschlagen, die ihrerseits wieder die Luft ionisieren und dadurch einen rascheren Zusammenfall der Blättchen bedingen. Man entleert deshalb nach dem Versuch die Glocke, füllt sie mit Zimmerluft und bestimmt ein drittes Mal den Zusammenfall der Blättchen, um daraus nach Angaben von Mache⁷⁾ den Betrag dieser „induzierten“ Aktivität zu berechnen und von dem des zweiten Versuches abzuziehen. Die Größe des Zusammenfalles der Blättchen liest man an der Skala des Elektroskops ab und rechnet sie mittels einer jedem Elektroskop beigegebenen Tabelle in Volt um. Der so bestimmte Voltabfall in einer Stunde kann nun für Wasser ein und derselben Radioaktivität ganz verschieden sein, wenn das Luftvolumen verschieden groß ist, und wenn verschiedene Elektroskope verwendet werden. Jedes Elektroskop hat eine bestimmte „Kapazität“, die in der Tabelle ebenfalls angegeben ist.

In der Apparatur Fig. 1 setzt sich das gesamte zu aktivierende Luftvolumen zusammen aus der Luft der Elektroskopglocke A, dem Inhalt von B, der Luft über dem Wasser in C und dem Luftinhalt des Chlorcalciumrohres D, des Rohres E und der Verbindungsschläuche. Es sei:

M das Volumen des Meßraumes (d. i. Inhalt der Glocke A vermindert um das Volumen des Elektroskops + Zerstreuungskörper) in Litern.

V das gesamte zu aktivierende Luftvolumen (Luft in A + B + C + D + E + den Schläuchen in Litern).

v das Volumen des zu untersuchenden Wassers in Litern.

e die Aktivität in einem Liter Luft vor der Zirkulation.

e' die Aktivität in einem Liter Luft nach der Zirkulation.

e_x die Aktivität in einem Liter Wasser.

⁷⁾ Sitzungsberichte d. K. K. Akademie der Wissenschaften in Wien 1904, S. 1332; Physikal. Ztschr. 6, 692.

Wir denken uns die Apparatur in dem Augenblick, wo v Liter Wasser in C eingefüllt, aber noch nicht durch Zirkulation ihrer Emanation beraubt sind. Dann befindet sich im Volumen V die Aktivität $V \cdot e$, im Volumen v die Aktivität $v \cdot e_x$. Die Gesamtaktivität in der Apparatur ist somit vor der Zirkulation:

$$V \cdot e + v \cdot e_x.$$

Nachdem dann die Luft nach der Zirkulation mit dem Wasser durch die Emanation desselben aktiviert ist, befindet sich im Volumen V die Aktivität $V \cdot e'$. Aber auch das Wasservolumen v enthält, seiner Löslichkeit für Emanation entsprechend, noch die Aktivität $v \cdot 0,23 \cdot e'$. Die Gesamtaktivität nach der Zirkulation beträgt somit:

$$V \cdot e' + v \cdot 0,23 \cdot e'.$$

Setzen wir $V \cdot e + v \cdot e_x = V \cdot e' + v \cdot 0,23 \cdot e'$ (1) so folgt

$$e_x = \frac{V \cdot e' - V \cdot e + v \cdot 0,23 \cdot e'}{v} \quad (2)$$

Nun wird aber nicht gemessen $V \cdot e$ und $V \cdot e'$, sondern $M \cdot e$ und $M \cdot e'$. Dabei ist $V = M + a$, wobei a das meßbare Volumen von B + Luft über Wasser in C + Luft in D, E und in den Gummischläuchen ist. Darum läßt sich $V \cdot e$ und $V \cdot e'$ aus $M \cdot e$ und $M \cdot e'$ ⁹⁾ berechnen:

$$\begin{aligned} V \cdot e &= M \cdot e + a \cdot e \\ V \cdot e' &= M \cdot e' + a \cdot e', \end{aligned}$$

nachdem man e und e' aus dem Werte von $M \cdot e$ und $M \cdot e'$ berechnet hat. Setzen wir die Werte in Gleichung 2) ein, so folgt:

$$e_x = \frac{M \cdot e' + a \cdot e' - M \cdot e - a \cdot e + v \cdot 0,23 \cdot e'}{v} \quad (3)$$

Dieser Wert von e_x drückt die Aktivität in 1 l Wasser in Volt aus. Dieser Wert muß dann noch in absolute elektrostatische Einheiten umgerechnet werden. Die Kapazität des Elektroskops sei k (ihr Wert wird jedem Elektroskop gewöhnlich schon vom Lieferanten beigegeben (sie ist zudem auch leicht zu bestimmen¹⁰⁾). Die Zeit muß in Sekunden ausgedrückt werden und zudem entsprechen rund 300 Volt einer absoluten elektrostatischen Einheit. Somit ist:

die Aktivität von 1 l Wasser in absolut. elektrostat.

$$\text{Einheiten} = \frac{e_x \cdot k}{300 \cdot 3600},$$

die Aktivität in Macheschen Einheiten

$$= 1000 \frac{e_x \cdot k}{300 \cdot 3600} \quad (4)$$

Beispiel: Kalte Quelle bei Wiesbaden. In der Apparatur S. 341 betrug das Volumen des Meßraumes M 7,6 l. Der Außenraum (Luft im Gebläse, in den Schläuchen, im Chlорcalciumrohr, über dem Wasser in der Flasche C) a faßte 0,65 l, das Wasservolumen v war = 1 l. Gemessen wurde die Lufterstreuung $M \cdot e = 8$ Volt in 60' und die Zer-

streuung der durch das Wasser aktivierte Luft. Sie betrug nach Abzug der induzierten Aktivität $M \cdot e' = 346$ Volt in 60'. Daraus berechnen sich $e = 1,05$, $a \cdot e = 0,6$; $e' = 45,5$, $a \cdot e' = 29,6$. Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so folgt:

$$e_x = \frac{346 + 29,6 - 8 - 0,6 + 1 \cdot 0,23 \cdot 45,5}{1} = 356,5.$$

Dieser Wert von e_x muß nun nach Gleich. (4) in Machesche absolute elektrostatische Einheiten umgerechnet werden. Die Kapazität meines Elektroskops betrug 13,1 ctm (= k), folglich ist die Aktivität des Wassers jener kalten Quellen

$$= 1000 \frac{356,5 \times 13,1}{300 \times 3600}$$

= 4,3 Machesche absolute elektrostatische Einheiten.

Auch bei den Bestimmungen der Aktivität mit dem Fontaktoskop entgeht eine kleine Menge aktiverter Luft der direkten Messung. Nachdem nämlich durch Schütteln des Wassers mit der Luft des Fontaktoskopgefäßes die letztere aktiviert ist, wird der Zerstreuungskörper eingesetzt. Dabei verdrängt dieser ein ihm gleiches Volumen aktiverter Luft, die sich dadurch der Messung entzieht. Man kann diesen Betrag indessen leicht berechnen. Das verdrängte Luftvolumen entspricht in Gleichung 3 der Größe a. Dies Volumen des Zerstreuungskörpers mit Stiel ist indessen im Vergleich zum ganzen Luftvolumen so gering, daß es kaum in Betracht kommt.

Über das Vorkommen von Jod in Salzmineralien¹⁾.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a/S.

Von ERNST ERDMANN.

(Eingeg. 31.1. 1909.)

Schon bald nach Erschließung der deutschen Zechsteinsalze hat man sich bemüht, Jod darin aufzufinden. Der Gedanke lag nahe, denn einerseits kennt man in dem südamerikanischen Vorkommen des Chilesalpeters ein Salz Lager, dessen Jodgehalt den Weltbedarf an diesem Stoff im wesentlichen deckt, andererseits ist das Vorhandensein von Jod im Meerwasser, aus dem man sich die Zechsteinsalze durch direkte Ablagerung entstanden dachte, seit langem festgestellt. Das Jod ist eine wertvolle Substanz, daß es von wirtschaftlicher Bedeutung wäre, wenn es sich entsprechend dem Gehalte des Meerwassers, im Betrage von etwa 2 mg im Liter, mit den Kalisalzen ausgeschieden hätte. Wäre eine solche Jodausscheidung in demselben Verhältnis wie die tatsächliche Ausscheidung des Broms erfolgt, so würde das Jod in einer Menge, welche einem Dreißigstel der Bromproduktion aus Carnallitendlauge gleichkäme, in den deutschen Kalisalzen zur Verfügung stehen.

⁸⁾ S. Physikal. Zeitschr. 6, 338 (1905).

⁹⁾ Korrigiert durch die induzierte Aktivität.

¹⁰⁾ S. H a r m s , Physikal. Ztschr. 5, 47 (1904).

¹⁾ Als Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Bezirksvereins für Sachsen und Anhalt am 12./12. 1909 in Magdeburg.