

Die vorstehenden Zahlen zeigen, daß der Harzgehalt der schwedischen Kienteere und überhaupt ihre ganze Zusammensetzung je nach Provenienz und Herstellungsart sehr verschieden sind. Dabei wird auch der Harzgehalt des zur Verkohlungs gebrachten Holzes eine wesentliche Rolle spielen. [A. 28.]

Über die Radioaktivität und neuere Untersuchung der Quellen des Taunus.

Vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Frankfurt a. M.
am 30. 10. 1924

von Prof. Dr. F. HENRICH, Erlangen.

(Eingeg. 12./2. 1925.)

Der Begriff einer Quelle löst bei uns Menschen immer den Gedanken an etwas Angenehmes, Belebendes aus. Als Spender des allen organischen Wesen unentbehrlichen frischen und erfrischenden Wassers, sind die Quellen in Leben und Dichtung eng mit der Menschheit verbunden. Wer aber einmal an einer heißen Quelle stand, abends, wenn das Tagesgespräch verstummte und nur das leise Rauschen und Raunen des fließenden Wassers vernehmbar war, wer dabei plötzlich bald hier bald dort Dampf Wolken aufsteigen sieht, die ihn geheimnisvoll umschweben, der kommt bald in eine gehobene Stimmung. Er erinnert sich der Homerlektüre seiner Jugend und bewundert neben der Schönheit auch die Naturwahrheit jener Stelle der Ilias, wo Achilles den Hektor zum Zweikampfe stellt, da wo die beiden Quellen des Skamandros beschrieben werden:

„Eine rinnt immer mit warmer Flut und umher ihr Wallt aufsteigender Dampf, wie der Rauch des brennenden Feuers.“

Und er versteht, warum die Völker des Altertums glaubten, daß Nymphen und Geister ihren Wohnsitz an den Quellen hätten, meist gute, freundliche und wohlthätige, die Erschöpften und Kranken Erquickung und Heilung bringen, wie das viele, besonders römische Inschriften berichten.

Ist dieser Glaube auch längst verblaßt, und hat die moderne Naturwissenschaft den Glauben ihrer Jünger auf eine ganz andere Basis gestellt, so konnte sie uns doch für die merkwürdigen Wirkungen des Quell- und besonders des Thermalquellenwassers keine Erklärung geben. Als man fand, daß künstlich bereitete, den natürlichen chemisch, wie physikalisch gleiche Wässer, durchaus nicht die gleichen heilsamen Wirkungen haben, daß also Ionisierung, Wärme u. a. allein die Ursache der Heilwirkung nicht sein können, da tauchte als Ausdruck für das rätselhafte Unbekannte, ein „Quellen-“ oder „Brunnengeist“ auf, ähnlich wie ja die Lebenskraft in den Betrachtungen der Biologen immer wieder zum Vorschein kam.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts schien es, als ob man das, was man Quellengeist nannte, harmonisch in das System der modernen Naturwissenschaft einfügen könnte. Als die ersten Radioelemente entdeckt waren und man Methoden gefunden hatte, Radioaktivität nachzuweisen, da zeigte es sich, daß radioaktive Substanzen in sehr geringer Menge, teils dichter teils weniger dicht gelagert, überall auf der Erde verbreitet sind. In allen Quellen, den kalten wie den warmen, fand man Radioaktivität, und es schien, als ob sie bei vielen, besonders den Mineral- und Thermalquellen gleichsam angereichert wäre. Hielt man das zusammen mit den überaus starken physiologischen Wirkungen des Radiums und mit der Tatsache, daß man in den Ruinen römischer Bäder mehrfach sehr stark radioaktive Quellen gefunden hatte, so waren die

Mediziner schon zu der Hoffnung berechtigt, den Quellengeist gefunden zu haben.

Für den Chemiker aber ergab sich die Aussicht, durch das Studium der Quellen Neues über die Natur und Herkunft der Radioaktivität zu erfahren, und vielleicht war es auch möglich, das Dunkel, das den Weg der Quellen in der Tiefe der Erde verhüllt, etwas zu lichten und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, die Aufschluß über Vorgänge im Innern der Erde geben. So wurde das Studium der Radioaktivität eifrig und erfolgreich in Angriff genommen, und ich gedenke an dieser Stelle auch der Arbeiten unseres so früh verstorbenen Kollegen Erich Ebler, der zuletzt hier in Frankfurt wirkte.

Zunächst einiges Allgemeine über Quellen. Wir unterscheiden besonders zwei Typen von Quellen: solche, die von atmosphärischen Niederschlägen ganz oder teilweise abhängig sind, und solche, bei denen das nicht nachzuweisen ist. Erstere wollen wir vadosen, die zweiten juvenilen Quellen nennen. Für uns waren nur die juvenilen Quellen von Interesse, von denen man annehmen muß, daß sie aus großer Tiefe kommen. Über ihre Bildung gibt es mehrere Ansichten, die sich zum Teil schroff gegenüberstehen. Nach der einen stammt auch das Wasser der immer mit konstanter Menge fließenden Quellen der Erdoberfläche. Ein Teil des in die Erde eindringenden oder darin vorhandenen Wassers muß in große Tiefe sinken, bis es die Möglichkeit erhält, als Quelle wieder an die Erdoberfläche zu gelangen. Es ist dadurch von den Schwankungen der atmosphärischen Niederschläge viel weniger abhängig als die gewöhnlichen Quellen. Die andere Theorie nimmt an, daß das Wasser juveniler Quellen vorher die Oberfläche der Erde nicht gesehen hat, daß es vielmehr dem vulkanischen Magma entstammt.

Bekanntlich nimmt die Temperatur der Erde mit wachsender Tiefe zu und im Mittel so, daß mit je 33 m Tiefe die Wärme sich um 1° erhöht. In rund 3 km Tiefe ist die Temperatur nahe der des siedenden Wassers, und in sehr großen Tiefen muß alles Gestein geschmolzen sein, zumal auch der ungeheure Druck der darüberliegenden Schichten darauf lastet. Man nimmt darum an, daß in entsprechenden Tiefen sich ein glutflüssiger Gesteinsbrei befindet, der neben den Bestandteilen der Lava größere Mengen von gelösten Gasen und Dämpfen enthält, so zwar, daß Gase, Salze und Mineralstoffe sich in innigster Durchtränkung und Vermischung befinden. Dies sogenannte Magma ist ein System, das nur durch den ungeheuren Druck des überlastenden Gesteins zusammengehalten wird. Vermindert sich dieser Druck, oder wird er gar plötzlich aufgehoben, so zerfällt das System weniger oder mehr stürmisch, die Gase und Dämpfe entweichen nach oben. Wasserdampf, so aus großer Tiefe kommend, kondensiert sich weiter oben und wird als Quelle an das Tageslicht befördert.

Eine solche Druckentlastung des Magmas kann nun in mehrfacher Weise stattfinden, besonders durch Einflüsse, die vulkanische Prozesse zur Folge haben, dann aber durch Spalten, Verwerfungen und Überschiebungen.

Nach der Kant-Laplaceschen Theorie war die Erde ursprünglich ein Gasball, der sich unter Kontraktion erst verflüssigte und dann an der Oberfläche verfestigte. Auf dieser Oberfläche spielten sich dann die geologischen Vorgänge und Schichtenbildungen ab. Bei der weiteren Kontraktion schrumpfte auch diese feste Erdkruste, und es entstanden Spalten, die bis in große Tiefe reichen konnten und deren Teile sich oft gegeneinander verschoben. Durch diese Verschiebungen entstand das, was die Geologen Verwerfungen und Überschiebungen nennen.

Solche Störungen sind sehr häufig auf der Erdoberfläche festgestellt, und auf den Bruchlinien solcher Verwerfungen treten meist ganze Reihen von Quellen auf, die oft eine gewisse Verwandtschaft miteinander zeigen. Die Karlsbader und Teplitzer Quellen entspringen auf Nebenspalten der großen Bruchlinie am Südabfall des Erzgebirges, die Baden-Badener auf einer Verwerfung zwischen Granit und paläozoischen Sedimenten und die bedeutendsten Mineralquellen des Taunus auf einer Verwerfung am Südabhang des Taunusgebirges (Devon und Vordevon) gegen Tertiärschichten. Es sind das besonders die Thermalquellen von Wiesbaden und Nauheim und die Mineralquellen von Soden und Homburg v. d. H. Alle enthalten Kochsalze als Hauptbestandteil, daneben aber viele andere Bestandteile in geringeren oder viel geringeren Mengen. Bei vielen treten mit dem Wasser Gase aus, die meist vorzugsweise aus Kohlendioxyd bestehen. Die Temperatur der Quellen von Soden und Homburg ist

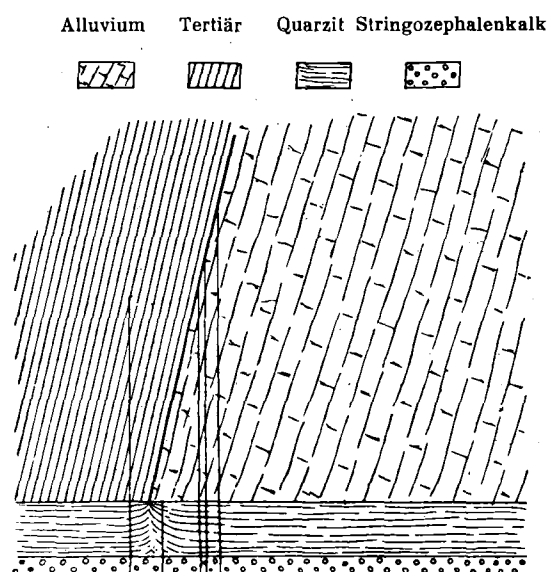


Fig. 1. Verwerfung.

geringer als 20°. Die Temperatur der Nauheimer Quellen geht bis 33,5°, die von Wiesbaden schwankt zwischen etwa 30 und 68,7°. Meine eigenen Untersuchungen erstrecken sich bisher auf die Quellen von Wiesbaden und auf einige von Homburg v. d. H.

Meist scheiden diese Quellen auch größere oder kleinere Mengen von Quellenabsätzen ab, die man in Wiesbaden Sinter nennt. Gase, Wasser und Quellenabsätze zeigen Radioaktivität.

Zunächst kurz einiges Allgemeine über Radioaktivität. Die schwersten Elemente Uran ($a = 238,2$) und Thorium ($a = 232,15$) unterliegen einem fortwährenden Selbstzerfall, so daß von den sehr vielen Atomen einer bestimmten Gewichtsmenge meist eine relativ sehr kleine Anzahl fortwährend von selbst zerfallen, wobei ungeheure Energiemengen frei werden. Die Zerfallsprodukte zerfallen wieder nach dem gleichen Gesetze, nur mit verschiedenen Konstanten in neue Radioelemente mit zum Teil kurzer oder sehr kurzer Lebensdauer. So entstehen die bekannten Zerfallsreihen des Urans einschließlich des Actiniums einerseits und des Thoriums andererseits.

Von den Radioelementen dieser Reihen kommen für die Radioaktivität der Quellen besonders in Betracht die gasförmigen: Radiumemanation, Thoriumemanation und Actiniumemanation. Von ihnen ist die Radiumemanation weitaus die beständigste. Sie ist erst in 3,65 Tagen auf die Hälfte ihrer Wirksamkeit gesunken, während das bei

Thoriumemanation in 54,5 Sekunden, bei Actiniumemanation schon in 3,9 Sekunden der Fall ist.

Diese Emanationen finden sich in den Wässern der Quellen in mehr oder weniger großer Menge gelöst und bedingen in der Hauptsache das, was wir die Radioaktivität der Quellen nennen. In untergeordneter Weise kommen auch ganz geringe Mengen von festen Salzen der Radioelemente in Betracht. Sie bedingen das, was man die Restaktivität der Quellwässer nennt.

Um die Radioaktivität der Quellwässer zu bestimmen, entfernt man die Emanation aus dem Wasser, bringt sie in ein Elektroskop und mißt unter besonderen Bedingungen die Geschwindigkeit des Zusammenfalls der Blättchen. Daraus kann man entweder den sog. Sättigungsstrom berechnen, oder besser die Geschwindigkeit des Zusammenfalls der Blättchen vergleichen mit dem, den eine bekannte Menge Radiumemanation unter denselben Bedingungen im gleichen Elektroskop bewirkt. Bei einer Methode, die heute nur noch zur raschen Orientierung dient, schüttelt man das Wasser mit einem größeren Volumen Luft. Die Luft wird durch die in sie übergegangene, zerfallende Emanation leitend für die Elektrizität

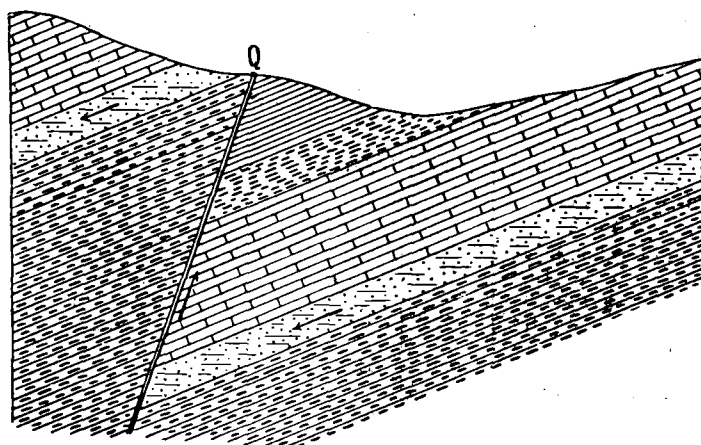


Fig. 2. Überschiebungsquelle.

tät und mit einem Elektroskop in Verbindung gebracht, das zur Messung dient. Diese Methode führt man besonders mit dem Fontaktoskop von Engler und Sieving oder mit dem Fontaktometer von St. Meyer durch. Oder man entfernt die Emanation durch Kochen oder durch Durchstreichen eines Luftstromes aus dem Wasser und bringt sie dann in ein Elektroskop um nun zu sehen, in welchem Verhältnis der Zusammenfall der Blättchen mit dem steht, den eine bekannte Gewichtsmenge Radiumemanation bewirkt¹⁾.

Als Maß für die Stärke der Radioaktivität diente und dient zum Teil noch die sogenannte Mache-Einheit, das ist der tausendfache Wert des Sättigungsstromes, den die Emanation, die sich in einem Liter Wasser befindet, hervorruft. Neuerdings hat man eine erheblich exaktere Einheit eingeführt, die nicht den mit vielen Korrekturen behafteten Wert des Sättigungsstromes benutzt, sondern das Gewicht der Menge Emanation in einem Liter in Betracht zieht. Bekanntlich versteht man unter ein Curie die Menge Emanation, die mit 1 g metallischem Radium im Gleichgewicht steht. Den Messungen der Radioaktivität des Wassers legt man nun die Menge von 10^{-10} Curie pro 1 Liter zugrunde. Diese Menge heißt 1 Eman. Eine

¹⁾ s. bes. P. Ludewig, Die Vereinheitlichung der Meßweisen radioaktiver Quellen, Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1921, sowie Z. f. d. ges. physik. Therapie 29. 100 [1924].

Mache-Einheit ist dann 3,64 Eman. Man braucht also nur die Werte der Aktivität in Make-Einheiten zu multiplizieren mit 3,64 um die Anzahl Eman zu erhalten, die ein Wasser besitzt.

Im allgemeinen gelten Aktivitäten bis zu 5 Make-Einheiten oder rund 18 Eman für schwache. Zu den starken Aktivitäten gehören die über 100 Make-Einheiten oder 364 Eman. Die stärkste radioaktive, bisher bekannte Quelle hatte rund 2500 Make-Einheiten oder 9100 Eman.

	Wasser Mache- Einh.	Wasser Eman.	Gas Mache- Einh.	Gas Eman.	
I. Wiesbaden					Geologisches Die Quellen kommen: Aus einer Verwer- fung zwischen Sericitgneis (Devon) u. ter- tiären Mergeln, Sanden und Tonen
Kochbrunnen					
65,7°	1,2	4,2	30,5	105,5	
Adlerquelle					
64,4°	0,9	3,1	22,7	78,5	
Schützenhofquelle					
49,2°	6,9	23,9	64,2	222,1	
Goldener Brunnen	2,7	9,3	42,8	148,1	
Andere Thermal- quellen	1,3-21,0	4,5-72,7			
II. Bad Soden (Taun.)					Aus devonischen Taunus- schiefern
Schwefelbrunnen					
13,8°	16,4	56,7			
Wilhelmsbrunnen					
14,0°	12,8	44,3			
Wiesenbrunnen					
12,0°	16,6	36,7			
Andere Quellen	12-18°	4,3-21,9	14,9-75,8		
III. Bad Homburg vor der Höhe					Aus devonischen Schiefern und Quarzgängen
Elisabethbrunnen					
10,6°	8,0	27,7			
Ludwigsbrunnen					
11,9°	3,2	10,8			
Stahlbrunnen					
11°	4,0	13,8			
Landgrafenbrunn.					
11°	1,0	3,46			
Andere Quellen	11,2°-11,5°	2,3-2,8	8,0-9,7		
IV. Bad Nauheim					Aus einer Ver- werfung zwischen de- vonischen Schiefern und Stringo- zophalkalk
Sprudel					
29,9°-34,4°	1,3-1,6				
Karlsbrunnen					
17,2°	25,4-28,6				
Kurbrunnen					
20,1°	25,4				
Ludwigsbrunnen					
18,6°	0,6				

Man sieht, daß die Radioaktivität der Taunusquellen meist schwach oder mittelstark ist, und daß die Aktivität der frei ausströmenden Gase durchweg erheblich höher ist als die des Wassers, das gemeinsam mit ihnen aus der Quelle kommt. Es treibt das frei ausströmende Gas die gasförmige Emanation aus dem Wasser heraus, und daher die Beobachtung, daß das Wasser von Quellen, bei denen auch Gas austritt, um so weniger radioaktiv ist, je stärker der Gasstrom entweicht.

Rätselhaft sind noch die Schwankungen, denen die Radioaktivität des Wassers unterworfen ist. Selten erhält man den gleichen Wert für die Radioaktivität wieder, selbst wenn man die Bestimmung am gleichen Tage wiederholt. Ich habe mit verschiedenen Wiesbadener Thermalquellen diesbezügliche Versuche zu den verschiedensten Jahreszeiten mehrere Jahre hindurch angestellt, um Gesetzmäßigkeiten über diese Schwankungen aufzufinden, aber vergebens. Es zeigte sich dabei, daß die Radioaktivität des Kochbrunnenwassers zwischen 0,9 und 1,35 Make-Einheiten, die des Adlerquellenwassers zwischen 0,5 und 1 Make-Einheit, die des Wassers der

Schützenhofquelle zwischen 5,4 und 7 Make-Einheiten schwankt. Durch eine Verdünnung mit Regenwasser konnten die Abnahmen nicht bedingt sein, da bei diesen Quellen eine Abhängigkeit der Schüttungsmenge von den atmosphärischen Niederschlägen nie beobachtet wurde.

Im allgemeinen zeigen kalte Quellen eine stärkere Radioaktivität ihres Wassers, wie warme oder heiße, was verständlich ist, da die gasförmige Radiumemanation sich leichter in kaltem wie in heißem Wasser löst.

Beim Wasser der Wiesbadener Thermalquellen konnte ich zwar eine geringe, aber eine unzweifelhafte sogenannte Restaktivität feststellen. Wasser, dem die Emanation entzogen ist, bildet sie, wenn es verschlossen stehen bleibt, allmählich wieder nach. Das läßt auf einen ganz geringen Gehalt des Wassers an gelösten Radiumsalzen schließen.

Die Quellenabsätze der Wiesbadener Thermalquellen, die sogenannten Sinter, zeigen mehr oder weniger Radioaktivität. Bisher konnte nur Radiothorium, noch kein Radium darin festgestellt werden.

Es fragt sich nun, woher die Radioaktivität der Taunusquellen stammt, und ob wir aus ihr etwas über den Mechanismus der Quellen ableiten können. Wie wir wissen, bilden sich alle radioaktiven Substanzen in letzter Linie aus Uran oder Thorium, aber Mineralien, welche diese Elemente enthalten, sind in den Taunusgesteinen (Sericit-Gneis, -Schiefer, -Phyllite u. a.) bisher nicht bekannt geworden. Als nun zahlreiche Taunusgesteine von mir auf Radioaktivität geprüft wurden, zeigte es sich, daß sie für die Radioaktivität der Quellen nicht in Betracht kommen kann. Ebenso waren Gase aus diesen Gesteinen völlig radio inaktiv. Natürlich können Uran- und Thoriummineralien in den darunter liegenden Gesteinen vorkommen oder aus noch größerer Tiefe stammen. Indessen ist die Radioaktivität doch so gering, daß man zweifeln muß, ob sie aus der Tiefe des Magmas stammt, das die schweren Elemente, Uran und Thorium, doch in angereichertem Zustand, enthalten müßte.

Was nun den Mechanismus der Bildung der Quellenbestandteile anbetrifft, so ist es von vornherein wahrscheinlich, daß ein aus der Tiefe dringender Strom von Wasser oder von Salzlösung besonders bei einem beträchtlichen Gehalt an Kohlendioxyd nicht ohne Einfluß auf die durchflossenen Gesteine sein wird. Es fragte sich, ob nicht wesentliche Bestandteile der Gase, des Wassers und der Sinter den Gesteinen entstammen. Als ich gefunden hatte, daß Taunusgesteine, besonders die Schiefer, beträchtliche Mengen Gas in sich schließen, haben mein Vater und ich uns zu gemeinsamer Arbeit im chemischen Laboratorium des Realgymnasiums in Wiesbaden vereinigt, indem er den Einfluß des Wassers auf die fixen Bestandteile der Gesteine prüfte, und ich die gasförmigen Gesteinsprodukte untersuchte. Die erhaltenen Resultate wurden dann mit denen vom Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens verglichen. Diese Quelle ist eine der bestuntersuchten Beispiele für die weitgehende Konstanz in der Zusammensetzung ihrer Bestandteile. Schon 1849 hat Remigius Fresenius — und vor ihm Lade — angefangen, das Wasser des Kochbrunnens nach exakten Methoden zu analysieren. Solche Analysen wurden mehrere Male im Laufe des vorigen Jahrhunderts wiederholt und auch zu Anfang dieses Jahrhunderts erneut im gleichen Institut nach vergleichbaren Methoden ausgeführt. Es zeigten sich nur sehr geringe Veränderungen in der Zusammensetzung des Wassers.

Um die Auslaugung der Gesteine zu studieren, hat mein Vater zunächst die natürlichen Verhältnisse soweit als möglich nachzuahmen gesucht. Erst wurde mit Kochsalzlösung gearbeitet, dann Wasser allein angewendet und

unter hohem Druck auf die Gesteine einwirken gelassen. Es fand ein relativ starker Angriff statt, so daß es nahe lag, zu sehen, ob das kohlensäurehaltige Wasser nicht auch ohne Druck die Gesteine zersetzt. Da das der Fall war, und da die Auslaugungsprodukte qualitativ übereinstimmten, wurden die meisten Versuche ohne Druck ausgeführt: Je 100 g Gestein wurden fein gepulvert, in eine mit Wasser gefüllte Flasche geschüttet und 18 Stunden lang ununterbrochen Kohlendioxyd durchgeleitet; darauf wurde die Flasche 2–3 Stunden stehen gelassen, bis Klärung eingetreten war, und 50 ccm der filtrierten Flüssigkeit in einer vorher gewogenen Platinschale eingedampft. Der bei 100° getrocknete Rückstand wurde gewogen und in Rechnung gestellt. Am stärksten wurde Basalt (von Naurod) angegriffen, dann Hornblende-Sericit-schiefer, dann Sericitgneis, dann Quarzit, weiter violetter Schiefer und grüner Schiefer. Als die gleichen Gesteinsproben öfters ausgelaugt wurden, zeigte es sich naturgemäß, daß die Auslaugungsrückstände um so kleiner werden je öfter dasselbe Gesteinpulver dem Auslaugungsprozeß unterworfen wird. Die Menge der Auslaugungsrückstände wurde immer kleiner, je öfter dasselbe Pulver der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers ausgesetzt wurde, zuletzt aber wurde es konstant. Man muß darum schließen, daß Gesteine, die sehr lange der Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers ausgesetzt sind, schließlich einen nahezu konstant bleibenden Auslaugungsrückstand geben. So erklärt sich die nahezu konstante oder nur wenig schwankende Zusammensetzung vieler Thermalquellen in einem oder mehreren Menschenaltern.

In größter Menge werden aus den Gesteinen ausgelaugt MnO , CaO und FeO . In dem durch Auslaugen erhaltenen Wasser konnten alle Bestandteile des Kochbrunnens aufgefunden werden mit Ausnahme von Chlornatrium, Chlorkalium, Bromnatrium, Jodnatrium und Calciumsulfat.

Es ist damit die schon an sich wahrscheinliche Annahme bestätigt, daß ein Teil der Bestandteile des Thermalwassers aus den durchflossenen Gesteinen stammt. Es fragt sich nun, ob die genannten anderen Bestandteile aus dem Magma stammen müssen? Hier ist eine zweite Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen. Unterhalb großer Teile Deutschlands zieht sich die Zechsteinformation hin, die aus Salz und Salztonlagern besteht. Sie ist auch unterhalb der hier in Betracht kommenden geologischen Formationen mehrfach nachgewiesen. Von ihr können sich in der Tiefe Solen gegen die oben erwähnte Verwerfungsspalte bewegen und dort teils durch Gase, teils durch andere Art von auftriebender Kraft an die Oberfläche befördert werden, wobei sie unterwegs die Bestandteile aufnehmen können, die durch Zersetzung der Gesteine in das Wasser gelangen. Da der Prozeß schon sehr lange vor sich geht, sind die Gesteine schon so weit ausgelaugt, daß in den in Betracht kommenden geologisch ja sehr kleinen Zeiträumen unserer Beobachtung immer die gleiche Menge ausgelaugt wird.

Erwähnt sei noch, daß das künstliche Mineralwasser, wie es durch Auslaugen der Gesteine erhalten wurde, die Eigenschaft des natürlichen zeigte, an der Luft Sinter abzuscheiden, die denen des Kochbrunnens sehr ähnlich sind. Die künstlichen Sinter zeigen keinerlei Aktivität im Elektroskop.

Aus dem chemischen und physikalischen Verhalten des Wassers lassen sich also keine sicheren Schlüsse auf den juvenilen oder vadosen Charakter des Quellenprozesses ziehen. Um hier eindeutiger Auskunft zu erhalten, wandte ich mich nun dem Studium der Gase zu, die mit dem Wasser aus der Quelle entweichen.

Während das Wasser, der Schwere unterworfen, immer nach unten sinkt, haben die Gase Auftrieb und können in erheblicher Menge nicht ohne besondere Verhältnisse von oben nach unten gelangen, sondern sie bewegen sich in der Regel aufwärts. Darum nahm ich das Studium der Gase in Angriff. Vorher waren die Gase der Wiesbadener Thermalquellen stiefmütterlich untersucht worden, und es war noch so ziemlich alles zu tun. Ich analysierte zunächst die Gase nach den Methoden von Bunte und Hempel und stellte die Zusammensetzung des Gemisches qualitativ und quantitativ fest. Früher waren Kohlendioxyd, Stickstoff, etwas Sauerstoff und kleine Mengen von „leichtem Kohlenwasserstoffgas“ festgestellt worden, ich wies noch nach: Schwefelwasserstoff, Argon, Radiumemanation, Helium und Neon. Bei der quantitativen Bestimmung konnte ich nur den Gesamtgehalt an Edelgas feststellen, was zunächst auch genügte.

Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte es sich, daß die üblichen gasanalytischen Methoden nicht für die Untersuchung der Quellengase ausreichen. Darum habe ich vor allem die Entnahme der Gase rationeller gestaltet und ihre Analyse statt an der Quelle, im Laboratorium über Quecksilber ausgeführt. Da nun die Gase, die chemisch nicht oder nur sehr träge reagierten, noch am ehesten aus dem Magma stammen konnten, habe ich eine Apparatur zusammengesetzt, bei der die stickstoffhaltigen Gase so lange über überschüssigem heißen Calcium hin- und herbewegt wurden, bis dieses keinen Stickstoff mehr aufnahm²⁾. So wurde die größtmögliche Genauigkeit erreicht. Endlich habe ich eine Methode angegeben, um das Edelgasgemisch zu entwirren³⁾. Mit Hilfe der so ausgearbeiteten Methodik haben wir begonnen, die Gase der Taunusquellen neu zu analysieren, bisher aber erst einige untersuchen können. Die anderen werden in dem Maße, wie Gelegenheit ist, sie zu entnehmen, nachgeholt. Dr. Prell hat mit großem Geschick die Gase, die mit dem Wasser des Kochbrunnens mit der Schützenhofquelle in Wiesbaden entweichen, analysiert und folgende Resultate erhalten, die die früher enthaltenen ersetzen:

Kochbrunnengas:	Gas der Schützenhofquelle:
$\text{CO}_2 = 84,8\%$	$\text{CO}_2 = 33,8\%$
$\text{N}_2 = 13,6\%$	$\text{N}_2 = 62,9\%$
$\text{O}_2 = 0,3\%$	$\text{O}_2 = -$
$\text{CH}_4 = 0,9\%$	$\text{CH}_4 = 2,0\%$
Edelgas = 0,4%	Edelgas = 1,3%

Von den Quellen in Bad Homburg v. d. H. wurde das was mit dem Wasser des Elisabethbrunnens und das, was mit dem des Kaiserbrunnens entweicht, von Dr. Prell mit folgendem Resultat analysiert:

Gase des Elisabethbrunnens:	Gase des Kaiserbrunnens:
$\text{CO}_2 = 97,52\%$	$\text{CO}_2 = 97,3\%$
$\text{O}_2 = 0,13\%$	$\text{O}_2 = 0,2\%$
$\text{CH}_4 = 0,02\%$	$\text{CH}_4 = 0,03\%$
$\text{N}_2 = 2,27\%$	$\text{N}_2 = 2,4\%$
Edelgas = 0,06%	Edelgas = 0,07%

Im Edelgasgemisch konnten nachgewiesen werden Argon, Helium und Spuren von Neon. Das Argon überwog in allen Fällen die anderen Edelgase erheblich.

Nun habe ich gefunden, daß manche Gesteine, die die Wiesbadener Thermalquellen auf ihrem Wege nach oben durchfließen, beträchtliche Mengen von Gas okkludiert enthalten. Aus je 15 g Gestein konnten unter

²⁾ Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen, B. 41, 4196 [1908]; 53, 1940 [1920]; 55, 3022 [1922]; Zusammenfassung Ch.-Ztg. 44, 200 [1920].

³⁾ B. 41, 4200 [1908].

gleichen Versuchsbedingungen folgende Mengen gewonnen werden:

Aus sericitischem Glimmer-	
schiefer	8,2 ccm von 0° und 760 mm
„ Sericitschiefer	10 „ „ 0° „ 760 „
„ violettem Schiefer . . .	10,4 „ „ 0° „ 760 „
„ schwarzem Schiefer . . .	6,5 „ „ 0° „ 760 „
„ grünem Schiefer	4,7 „ „ 0° „ 760 „
„ Taunusquarzit	3,4 „ „ 0° „ 760 „
„ Taunusquarz	2,5 „ „ 0° „ 760 „
„ Basalt von Naurod bei	
Wiesbaden	2,7 „ „ 0° „ 760 „

Diese Gase enthielten alle Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und Edelgas. Als Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe entfernt waren, hinterblieb eine Gasmenge, die immer noch den größten Teil der obigen Volumen ausmachte. Den weitaus größten Teil des Gasgemisches bildete wieder Stickstoff. Als er entfernt wurde, blieb ein Edelgasgemisch, das in der Hauptsache aus Argon neben sehr wenig Neon bestand. Das Verhältnis von Stickstoff zu Edelgas in dem Gasgemisch aus den Gesteinen, wurde bisher nicht gleich dem in der Luft gefunden. Aber es weicht auch nicht allzu erheblich davon ab. Vor allem aber herrscht im Edelgas das Argon in ähnlicher Weise vor wie in der Luft, und es läßt sich erklären, wie eine Anreicherung von Edelgas aus Luft in den Gesteinen erfolgen könnte ⁴⁾.

Woher das Gas in den Gesteinen stammt, war bisher nicht zu entscheiden. Jedenfalls wird es, da die Gesteine durch das Wasser zersetzt werden, sich zweifellos dem Gasstrom beimischen, der mit dem Wasser nach oben dringt. Von den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen kann somit auch nicht angenommen werden, daß sie unbedingt aus dem Magma stammen müssen. Nach unseren Studien über das Wasser und die Gase der Wiesbadener Thermalquellen können diese Naturgebilde trotz der Konstanz ihrer Zusammensetzung somit nicht als rein juvenile Quellen angesehen werden, ja ihre Bildung läßt sich auch ohne die Annahme erklären, daß sie dem Magma entstammen, wenn man die durchaus mögliche Annahme macht, daß auch die Kohlensäure sich chemisch — etwa aus Carbonaten und Kieselsäure — bildet. Nun kommt neben der Theorie von dem Magma durch die neueren physikalisch-chemischen Untersuchungen besonders von V. M. Goldschmidt, eine neue Theorie vom Stoffwechsel der Erde auf, und es soll versucht werden, ob man mit ihr plausiblere Erklärungen über die Bildung der aus großer Tiefe kommenden Thermalquellen geben kann. [A. 29.]

Über die Verteerungszahl und die Begutachtung von Transformatoren- und Turbinenölen.

Mitgeteilt aus dem organischen Laboratorium
der A.-G. Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz)

von Dr. HANS STÄGER.

(Eingeg. 24./I. 1925.)

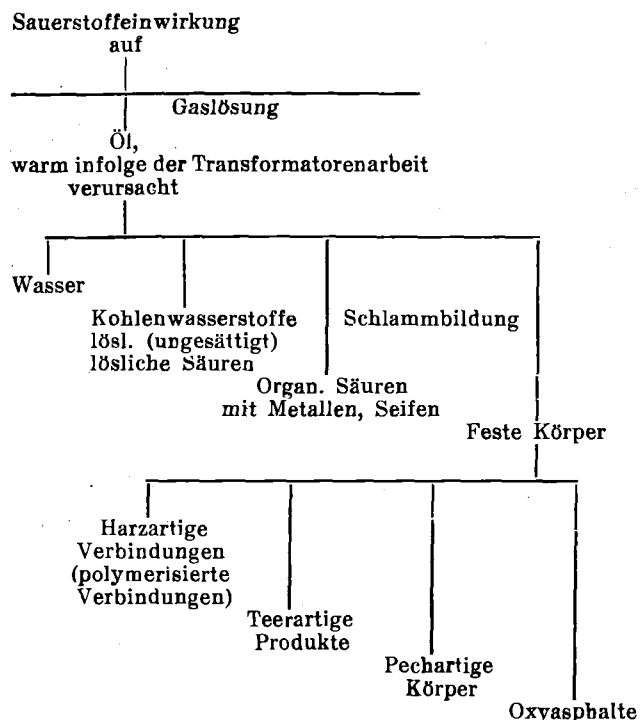
Die moderne Technik verwendet in großen Mengen Mineralöle zu Isolier- und Schmierzwecken. Unter denjenigen, die für den zweitgenannten Verwendungszweck in Betracht kommen, sollen hier nur die Turbinenöle behandelt werden. Es hat sich im Laufe der Zeit gezeigt, daß die üblichen physikalischen und chemischen Prüfmethoden sowohl für Transformatoren- als auch Turbinenöle nicht ausreichen, da an diese ganz spezielle Anforderun-

gen, je nach Verwendungszweck gestellt werden müssen. Die beiden Gruppen von Ölen müssen neben gewissen physikalischen Eigenschaften vor allem eine genügende Beständigkeit gegen die Einwirkung von Luft-sauerstoff bei erhöhter Temperatur haben, um einen einwandfreien Betrieb zu garantieren.

Die Mineralöle an und für sich, seien sie aus Methan oder Naphthenölen ¹⁾ hergestellt worden, sind aber nur mehr oder weniger beständig gegen Oxydationsmittel. Infolge der außerordentlich komplizierten und nicht einheitlichen Zusammensetzung sind naturgemäß auch die Reaktionsprodukte, die dabei entstehen, fast unentwirrbare Gemische. Diese sind aber auch wesentlich abhängig von der Reaktionstemperatur und vor allem von der vorausgegangenen Behandlung, dem Raffinationsgrad.

Es sind heute in der Literatur viele Abhandlungen vorhanden, die sich mit der Oxydation von Mineralölen befassen. Es ist unmöglich, diese hier erschöpfend zu behandeln, und es werden im folgenden nur die wichtigsten derjenigen Arbeiten aufgeführt, die aus der Praxis mit den uns interessierenden Ölen hervorgegangen sind.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur können als Reaktionsprodukte entstehen: Wasser, hochmolekulare organische Säuren, sogenannte Asphaltogensäuren, Polymerisations- und Oxydationsprodukte, wie Asphaltene und Carbene ²⁾. Als Zwischenreaktionsprodukte sind aber auch noch alkohol-, aldehyd- oder ketonartige Verbindungen festgestellt worden, die sich auch ihrerseits an den Reaktionen wieder beteiligen können. Die Gesamtheit der Zersetzungsprodukte wird als Transformatorenölschlamm bezeichnet, wobei aber noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden muß, daß daneben auch noch öllösliche Reaktionsprodukte, wie Säuren und ungesättigte Verbindungen entstehen, wie vom Verfasser nachgewiesen worden ist. Die ganzen Verhältnisse lassen sich sehr gut illustrieren durch ein Schema, das von Rodman ³⁾ aufgestellt worden ist.



Rodman ⁴⁾ unterscheidet einen verseifbaren, einen asphaltartigen und einen kohligen Schlamm, welcher letz-

¹⁾ Höfer, Ch.-Ztg. 46, 42 [1922].

²⁾ Stäger, Helv. chim. acta 6, 62 [1923].

³⁾ Electric. Journ. Jahrgang 1923, Seite 51.

⁴⁾ Trans. of the Am. Electro Chem. Soc. 40, 99 [1922].

⁴⁾ Z. f. Elektroch. 22, 68 [1916].