

Hrn. Dr. H. Laubmann und Hrn. Hiller sen. möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst für die Überlassung und Be-
schaffung des kostbaren Materials danken.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

381. F. Henrich: Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen¹⁾ (II. Mitteilung²⁾). (Unter Mitwirkung von G. Prell).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1922.)

Bei meinen Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen kam ich naturgemäß auch auf die Fragen nach dem Ursprung und dem Mechanismus dieser merkwürdigen Naturgebilde. Da man eine aus der Tiefe aufsteigende Quelle nicht rückwärts verfolgen kann, so muß man es versuchen, aus gewissen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften Schlüsse auf ihren Ursprung zu ziehen. Es hat sich nun gezeigt, daß zu diesen Schlüssen noch gewisse Grundlagen fehlen, die in dieser und folgenden Abhandlungen auf Grund einer einheitlichen experimentellen Methodik geschaffen werden sollen.

Vielfach glaubt man, daß zwischen den gewöhnlichen kalten Quellen und den Quellen, die wir als Mineral- oder Thermalquellen bezeichnen, ein prinzipieller Unterschied besteht. Das Wasser der ersteren soll von atmosphärischen Niederschlägen herrühren und von ihnen beeinflußt sein, es soll also von den äußeren Teilen der Erde stammen. Das Wasser der letzteren aber soll wenigstens zum Teil im Inneren der Erde entstehen, vulkanischen Ursprungs sein und in der Quelle gleichsam zum ersten Male auf der Erdoberfläche erscheinen. Quellen der ersten Art nennt man vadose, solche der zweiten Art juvenile Quellen.

Als Kennzeichen für den juvenilen Charakter einer Quelle gilt die Konstanz der Zusammensetzung ihres Wassers (einer Salzlösung), ihrer Temperatur und ihrer Schüttung. Es sind aber einerseits bisher nur sehr geringe Quellen längere Zeit auf die Konstanz dieser Eigenschaften hin untersucht worden und andererseits berechtigte Einwürfe gegen die Schlüsse auf ihren rein vulkanischen Ursprung gemacht und andere Erklärungen versucht worden³⁾. So-

¹⁾ VIII. Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

²⁾ I. Mitteil.: B. 53, 1920 [1920].

³⁾ Ztschr. f. prakt. Geologie 18, 85 ff. [1910].

lange man das Wasser allein betrachtet, das der Schwere folgend primär stets niedersinkt, kann man bei der Undurchsichtigkeit des Quellenmechanismus nur unsichere Schlüsse auf rein vulkanische Abstammung ziehen.

Günstiger scheinen mir die Verhältnisse bei den Gasen zu liegen, die oft für sich, noch öfter mit dem Wasser zusammen aus der Erde entweichen. Sie haben stets das Bestreben aufzusteigen, und es ist bei ihnen viel weniger leicht möglich, daß sie — wenigstens in größerer Menge — von oben nach unten gelangen können. Darum habe ich zunächst meine Aufmerksamkeit den in der Natur mit Wasser ausströmenden Gasen zugewendet. Von den Bestandteilen dieser griff ich besonders Stickstoff und die Edelgase heraus, weil sie auf ihrem Wege nach oben kaum Veränderungen erleiden können. Es war hier zunächst festzustellen, ob und wie sich das Verhältnis von Stickstoff zu den Edelgasen von denen in der Luft unterscheidet. Dieses Verhältnis ist bei vielen Quellen schon bestimmt worden, aber die dabei angewandte Methodik war nicht einheitlich und zuweilen nicht fehlerfrei genug, um bindende Schlüsse ziehen zu können. Ich habe darum eine Methodik ausgearbeitet¹⁾, die frühere Fehler vermeidet und genügende Genauigkeit auch bei kleineren Schwankungen besitzt.

Diese Methodik ist nun vereinfacht, ergänzt und zunächst auf Gase einiger kalter Quellen angewendet worden. Es hat sich dabei mehrfach fast der gleiche Prozentgehalt von Edelgas im Gemisch von Stickstoff und Edelgas (dem sog. Unabsorbierbaren) ergeben wie in der Luft (1.2%), so daß die Annahme nahe liegt, daß hier Luft unter das Wasser der Quelle gelangt. In späteren mitzuteilenden Beispielen von Gasen, die als juvenil gelten müssen, ist dieser Prozentgehalt durchweg größer (1.8% und höher).

Zunächst möchte ich einige Vereinfachungen und Ergänzungen zu meiner Methodik der Gasentnahme²⁾ geben, durch die es möglich ist, das zu entnehmende Gas direkt in die Vorratsgefäß zu befördern und daraus, ohne es nochmals mit Wasser in Berührung zu bringen, der Analyse zuzuführen.

Für eine Antrupoffsche Quecksilberpumpe von 130—140 ccm Inhalt benutzte ich zwei Arten von Gas-Sammelröhren, solche mit etwas mehr als 50 ccm und solche mit etwas mehr als 100 ccm Inhalt. Nebenstehende Form (die Zeichnung hat Hr. G. Prell ausgeführt) hat sich dabei gut bewährt:

Eine Reihe solcher Röhren wird an ein zum Pumpeneintritt passendes Glasrohr im Abstand von je 10—12 cm angeschmolzen, dies Glasrohr mit einer gut ziehenden Quecksilberpumpe verbunden, die Röhren bei hohem

¹⁾ B. 53, 1948 [1920]

Vakuum mit einem Bunsen-Brenner fächernd erhitzt und am besten bei Kathodenvakuum etwa in der Mitte von a abgeschmolzen. Es empfiehlt sich stets, eine Röhre aus einer Reihe durch Öffnen unter Quecksilber zu prüfen, ob sie auch wirklich praktisch gasleer ist.

Wenn ein reichlicher Gasstrom zur Verfügung steht, der selbsttätig aus dem Schlauch des umgekehrten, in die Quelle eingehängten Trichters entweicht, so verbindet man diese evakuierten Röhren nach dem Anritzen der Spitze am besten direkt mit dem Ende des Schlauchs und füllt sie in der unten angegebenen Weise durch Abbrechen der Spitze. Ist der Druck des Gases im Trichter aber gering oder will man das Gas zuerst von Kohlensäure befreien, so schließt man das Vakuumrohr in der früher¹⁾ angegebenen Weise an die Gaspumpe an und füllt es nach dem Öffnen des Gasreservoirs durch Abbrechen der Spitze. Um dies Abbrechen der Spitze leicht und ohne Schaden für den Schlauch zu bewerkstelligen, benutze ich die durch Fig. 2 dargestellte einfache Vorrichtung.

In den dickwändigen Schlauch c an der Austrittsstelle des Gases wird ca. 2.5 cm vor seinem Ende ein etwa 1.5 cm langes Metallröhrechen von der Dicke der Korkbohrerröhren so eingeschoben, daß es fest an die Schlauchwand anschließt. Das zu füllende evakuierte Rohr wird nun nach dem Öffnen des Gasreservoirs und Verdrängen der Luft im Schlauch festsließend so in das Schlauchende eingesetzt, daß sich die angeritzte Spitze im Metallrohr befindet (s. Fig. 2). Nach Öffnung des Schraubengquetschhahns kann dann die Spitze durch Andrücken an das Metallrohr leicht abgebrochen werden. Nach dem Druckausgleich wird etwa in der Mitte von b abgeschmolzen und das Gas in das Laboratorium transportiert.

Dort wird es mit angeritzter Spitze durch einen kurzen, wie oben mit einem Metallröhrechen ausgekleideten Schlauch an eine Töpler- oder Antropoffsche Pumpe angeschlossen und nach dem völligen Evakuieren des Schlauchs und dessen, was damit zusammenhängt, die Spitze im Metallröhrechen abgebrochen und das Gas nach dem allmählichen Öffnen eines zwischengeschalteten Hahns in die Pumpe langsam einströmen gelassen.

Durch Auspumpen gelangt es dann in eine Quecksilberbürette und kann analysiert werden. Wenn die anderen Gase absorbiert waren, wurde der Methan-Gehalt nach der von mir verbesserten Methode der Verbrennung über Kupferoxyd²⁾ ermittelt und der Edelgas-Gehalt in der früher beschriebenen Apparatur³⁾ bestimmt. Dabei kann man auch, wie wir jetzt

¹⁾ B. 53, 1943 [1920]. ²⁾ Z. Ang. 23, 441 (Heft 10) [1910].

³⁾ B. 53, 1940 [1920].

fanden, statt des Quarzgutrohres ein glasiertes Porzellanrohr als Hülle um das Glasrohr, das das metallische Calcium enthält, benutzen. Es empfiehlt sich, hier mit der Temperatur etwas höher zu gehen. Das definitive Auspumpen und Messen des vom Stickstoff befreiten, nicht absorbierbaren Gases soll dann erst $\frac{3}{4}$ —1 Stde. nach der Abstellung der Heizung erfolgen. Um die Dichtigkeit des Apparates zu erhöhen, wurden oben und unten am Quarzgut- resp. Porzellan-Schutzrohr¹⁾ einfache Quecksilberdichtungen angebracht.

Die zahlreichen Quellen der Oberpfalz und des Fichtelgebirges, die ich auf Radioaktivität untersuchte, mußten durch Einstechen in den Quellenboden geprüft werden, ob sie aus felsigem Boden, Schotter, Letten usw. austraten. Dabei zeigte es sich, daß bei den meisten beim Einstechen in den Quellenboden keine Gasblasen aufstiegen, bei einigen wenigen aber perlten sie sofort mehr oder weniger zahlreich hervor. Da diese Quellen alle fließendes Wasser enthielten und der Quellenboden meist aus Granitkies ohne Schlamm bestand, so war es von vornherein unwahrscheinlich, daß die entweichenden Gase kohlenwasserstoffhaltige Sumpfgase waren. Versuche an der Quelle deuteten darauf hin, daß sie im wesentlichen aus Sauerstoff und Stickstoff bestanden und auch keine Kohlensäure enthielten. Ein solches Gasgemisch, das sauerstoffärmer Luft darstellte, habe ich in der ersten Mitteilung in einer einzigartigen Quelle, dem sog. Glaswiesen-Brunnen bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge, aus der es frei aufsteigt, beschrieben und analysiert. Da es mir wünschenswert erschien, die vor zwei Jahren erhaltenen Resultate nachzuprüfen, entnahm ich im letzten Herbst von neuem Gas aus dieser Quelle und fand, daß es nach wie vor 13% Sauerstoff und sonst Stickstoff und Edelgas enthält. Kohlensäure war auch diesmal nicht nachzuweisen. Um auf Methan zu prüfen, wurde eine Gasprobe in einem Apparat für Elementaranalyse über glühendes Kupferoxyd geleitet. Aber weder Chlorcalciumrohr noch der Kaliapparat zeigten eine Zunahme, so daß Methan sicher nicht im Gase enthalten ist.

Einige hundert Meter über dieser sog. Glaswiesenquelle habe ich eine zweite viel kleinere und wasserärmere Quelle gefunden, die »Hüttelwiesen-Quelle« genannt wird. Aus ihrem Boden steigt das Gas zwar nicht selbsttätig, wohl aber beim Einstechen auf. Auch es enthält nur die Bestandteile der Luft, aber mit nur 18.8 Volumprozent Sauerstoff. Ich erklärte früher den geringeren Sauerstoffgehalt des Gases der Glaswiesenquelle dadurch, daß das

¹⁾ vergl. B. 53, 1946 [1920].

Wasser dieser Quelle in ziemlich hoher Schicht auf die unter dem Wasser befindliche Luft drückt. Da Wasser ein größeres Lösungsvermögen für Sauerstoff als für Stickstoff besitzt, gelangt eine sauerstoff-ärmere Luft nach oben. Bei der nur wenig tiefen Hüttenwiesenquelle drückt eine viel niedrigere Wassersäule auf die am Boden befindliche Luft, der dadurch weniger Sauerstoff entzogen wird. Leider langte die hier erhältliche Gasmenge nicht zu einer Edelgas-Bestimmung.

Eine dritte Quelle dieser Art fand ich etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. vom Orte Fichtelberg im Fichtelgebirge im Walde an der Grenze der Forstbezirke »gleisiger Fels« und »Wasserschacht«. Kurz oberhalb des Schnittpunkts der Waldschneise mit der Landstraße liegt in einer Ecke grün umwachsen die Quelle »Fuchsen-Brunnen«, die etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ qm einnimmt. Wenn man sie einige Zeit betrachtet, sieht man wie von Zeit zu Zeit selbsttätig Gasblasen aus dem Kiesboden austreten und zur Oberfläche aufsteigen. Beim Einstechen in den Quellenboden perlen sie überaus reichlich auf. Das Wasser dieser Quelle fließt als Bach ab, dessen Boden aus ähnlichem Kies besteht wie der des Quellenbodens. Sticht man aber nur wenige Meter unterhalb der Quelle in den Kiesboden des Baches ein, so entweichen keine Gasblasen mehr. Der gasausgebende Bezirk ist also auch hier auf den Boden der Quelle beschränkt. Auch hier konnte das Gas ohne Gaspumpe in die evakuierten Röhren eingefüllt werden. Nach dem Wiederauspumpen daraus ergaben die Analysen folgendes Resultat in Volumprozenten:

Sauerstoff 18.2%; Stickstoff 81.8%; Edelgas (Ar + Ne) 1.1%.

Auch hier dürfte somit ursprünglich Luft vorgelegen haben, die in einer noch unaufgeklärten Weise unter das Wasser des Quellenbodens kam. Dies Gas erwies sich als stark radioaktiv. Etwa 200 ccm desselben, in die Zehnliterkanne eines Fontaktoskops von der Kapazität 16 gebracht, zerstreuten in einer Minute 138 Volt. Das Edelgas wurde in ein Geißlersches Rohr mit einem Ansatzrohr von Kohle, wie ich es früher¹⁾ angegeben habe, gefüllt. Bei der spektralanalytischen Untersuchung unter Kühlung des Kohlerohrs mit flüssiger Luft konnte nur Argon. (in Hauptmenge) und Neon nachgewiesen werden.

¹⁾ B. 41, 4201 [1908].