

Baden

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **2 (1903-1907)**

Heft 4: **Über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen**

PDF erstellt am: **29.05.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Baden.

Dass in dieser Arbeit die Thermalquellen dieses Kurortes ganz besonders berücksichtigt wurden, geschah aus dem natürlichen Interesse, welches diese schon in vielfacher wissenschaftlicher Beziehung genauer studierten Quellen erwecken mussten. Dazu kam aber noch, erstens die leichte Zugänglichkeit dieses Ortes, zweitens die liebenswürdige Unterstützung, welche mir der Besitzer des Verena- und Limmathofes, *Hr. Jos. Borsinger* in Baden angedeihen liess. Durch sein Wohlwollen wurde die Untersuchung an Ort und Stelle ermöglicht und in jeglicher Hinsicht erleichtert. Es sei mir gestattet ihm und *Hrn. Dr. med. H. Zehnder* auch an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Von letzterem Herrn stammt auch eine aus dem Jahre 1874 datierende wissenschaftliche Korrespondenz, deren Empfänger Dr. Minich in Baden und nicht genannter Absender wahrscheinlich Prof. Thury ist. Es stellt dies jedenfalls die älteste Prüfung der Badener Quellwässer hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften dar. Angespornt durch die Heilkraft der Badener Thermen, welche durch die chemische Zusammensetzung allein nicht erklärbar ist, fragen sich die Verfasser: Finden wir dieses unbekannte Agens in der Elektrizität, oder gibt es noch ein unaufgedecktes mineralisches X in unserem Quellwasser? Sie beantworten erstere Frage positiv, indem sie experimentell beweisen, dass eine elektrische Strömung vom kalten Limmatflusswasser zu den heissen Quellen geht und finden auch, dass abgestandenes Quellwasser beim Erhitzen auf die ursprüngliche Quelltemperatur und analoger Schaltung mit Flusswasser zu keinem elektrischen Strom mehr Veranlassung gibt. Ich kann hier auf die Hypothesen, welche damals zur Erklärung dieser Entdeckungen aufgestellt wurden, nicht näher eingehen; doch möchte ich gleich beifügen, dass sich über 10 Tage altes, in hermetisch schliessenden Flaschen aufbewahrtes Quellwasser, auch hinsichtlich der Radioaktivitätserscheinungen, vollständig inaktiv erwies.

Die Radioaktivität der Badener Quellen wurde zuerst festgestellt von Hrn. Prof. Dr. A. Gockel (40).

Geologisches.

Baden, das römische Thermopolis ¹⁾, liegt im letzten Ausläufer des Juragebirges gegen Osten, dem Lägernbergkamm, da wo derselbe durch die Limmat klusenartig geschnitten wird.

Während das Juragebirge im Allgemeinen von SW nach NO streicht, zweigt östlich der Aare und der Reuss, die Lägernkette mit westöstlichen Richtung ab.

Die Quellen selbst liegen an der Stelle, wo die Limmat, von Süden kommend, in einem rechten Winkel umbiegend gegen Westen fliesst und durch ihre Erosionsthätigkeit das Kettengewölbe bis zum Keuper und Muschelkalke aufgeschlossen hat.

Geologisch ähnlich gelagert sind die Quellen von Schinznach. Dort hat aber die breitere Aare weniger tief eingeschnitten und grosse Alluvialmassen abgelagert, bis die Thermen hier zur Oberfläche dringen, sind sie an Temperatur (33° C) und Wassermenge geschwächt.

Die Quellspalten der Badener Heilwässer, (inwiefern wir uns solche Gesteinssprünge hier denken können, wird unten erörtert) liegen also in der Streichrichtung des aufgeschlossenen Triaskernes.

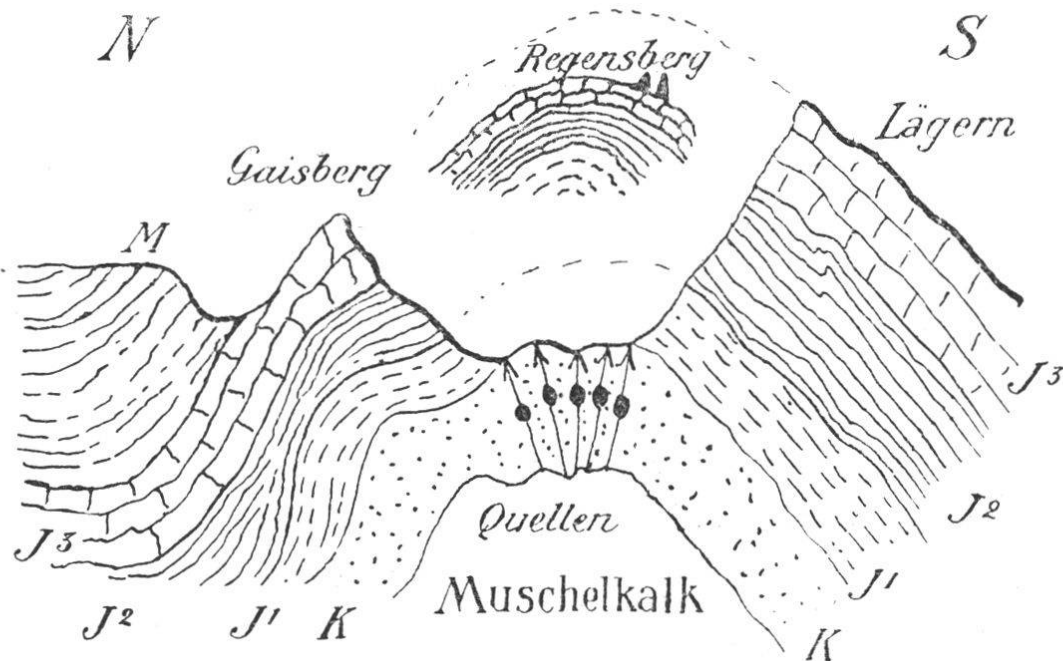
Die 15 Quellen ²⁾ folgen nicht alle in einer geraden Linie hintereinander, sondern verteilen sich auf einem zirka 190 m. breiten Streifen, und dieser entspricht, nach der geologischen Karte der Schweiz, Blatt 3, sowie ich es selbst verifizierte, genau der Breite des dortigen Keuper-Auftretens.

Da wir es hier mit einem klusenartig abgedeckten Antiklinale zu thun haben, dessen Schenkel einerseits der Lägern und anderseits der Gaisberg bilden, können wir anneh-

¹⁾ David Hess « Die Badenfahrt » Zürich 1818.

²⁾ Die Zahl wird oft zu 18, resp. 21 angegeben, es werden aber nur 15 Quellen amtlich aufgeführt.

men, dass die Thermen auf den Radialbrüchen dieses Gewölbescheitels zur Oberfläche dringen. (Fig. 1).



- M = Untere Süsswasser-Molasse.
- J³ = Oberer-Jura (Malm).
- J² = Mittel-Jura (Dogger).
- J¹ = Unterer-Jura (Lias).
- K = Obere Trias (Keuper).

Fig. 1.

Nach Prof. A. Heim, ergänzt v. Prof. de Girard.

Fragen wir uns nach der Ursache der Erwärmung des Quellwassers auf 48° C., so werden wir uns nicht wie Doktor Ebel 1815 zweier « erprobter Wasserfühler » bedienen, um den « kalten Bach, » welcher sich in den Kalk- und Mergelschichten des Lägernberges erhitzen soll, zu entdecken, sondern mit Prof. Dr. Alb. Heim annehmen, dass die Erwärmung im Muschelkalke vor sich geht.

Indem nämlich an jenen Stellen der Alpen (z. B. Glarus).

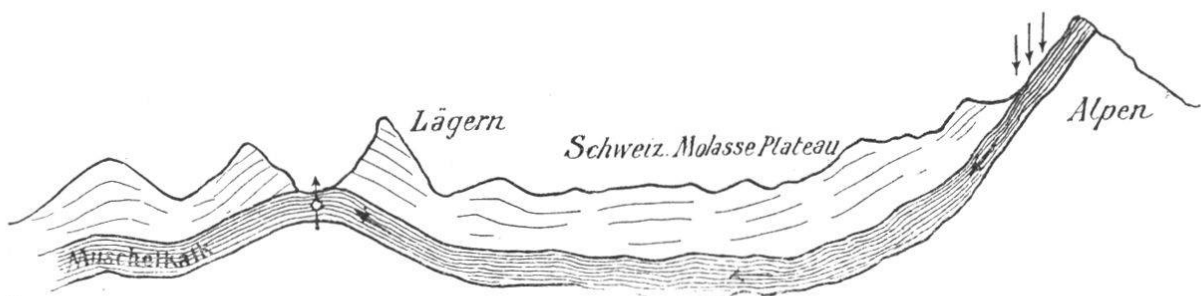


Fig. 2.

wo der Muschelkalk frei liegt, Wasser in denselben eindringt, folgt es dessen Schichten unter der ganzen schweizerischen Molasse hinweg, bis es an der ersten Abdeckung (in Baden durch die Limmat, in Schinznach durch die Aare) wieder zu Tage tritt. Das « Liegende » des Muschelkalks ist Buntsandstein und das « Hangende » Keuper, beide für Wasser fast undurchdringlich, während Muschelkalk selbst Wasser aufsaugt und fortführt. Er taucht unter die schweizerische Molasse an 2000 m., und bei einer geothermischen Tiefenstufe von etwa 33 m. begreifen wir, dass sich die Temperatur erhöht und das Wasser auf dem langen Wege sich mit verschiedenen Mineralien anreichert ¹⁾.

Prof Mühlberg von Aarau hat 1902 eine neue Theorie veröffentlicht, wonach das Lägerngebirge, sowie der übrige Jura bis Pruntrut Schichtenverschiebungen erkennen lässt und zwar oft in sehr beträchtlichen Tiefen. Nur da wo die Kluft oder Spalte von durchlässigem Muschelkalke begrenzt wird, kann Wasser eindringen. Dieses « Einflussterrain » findet Mühlberg westlich von Baden zwischen Aare und Reuss, und es gelingt ihm auch einen Zusammenhang zwischen den Niederschlagsmengen dieser Gegend und dem mittleren Ertrag der Badener Thermen (von etwa 730 Minutenliter) nachzuweisen ²⁾.

Die Schichtenfolge begreift in Baden:

c. *Schweizer Molasse, darin:*

3. obere Süsswasser-Molasse.
2. Marine (Helvetische) Molasse.
1. Untere Süsswasser-Molasse.

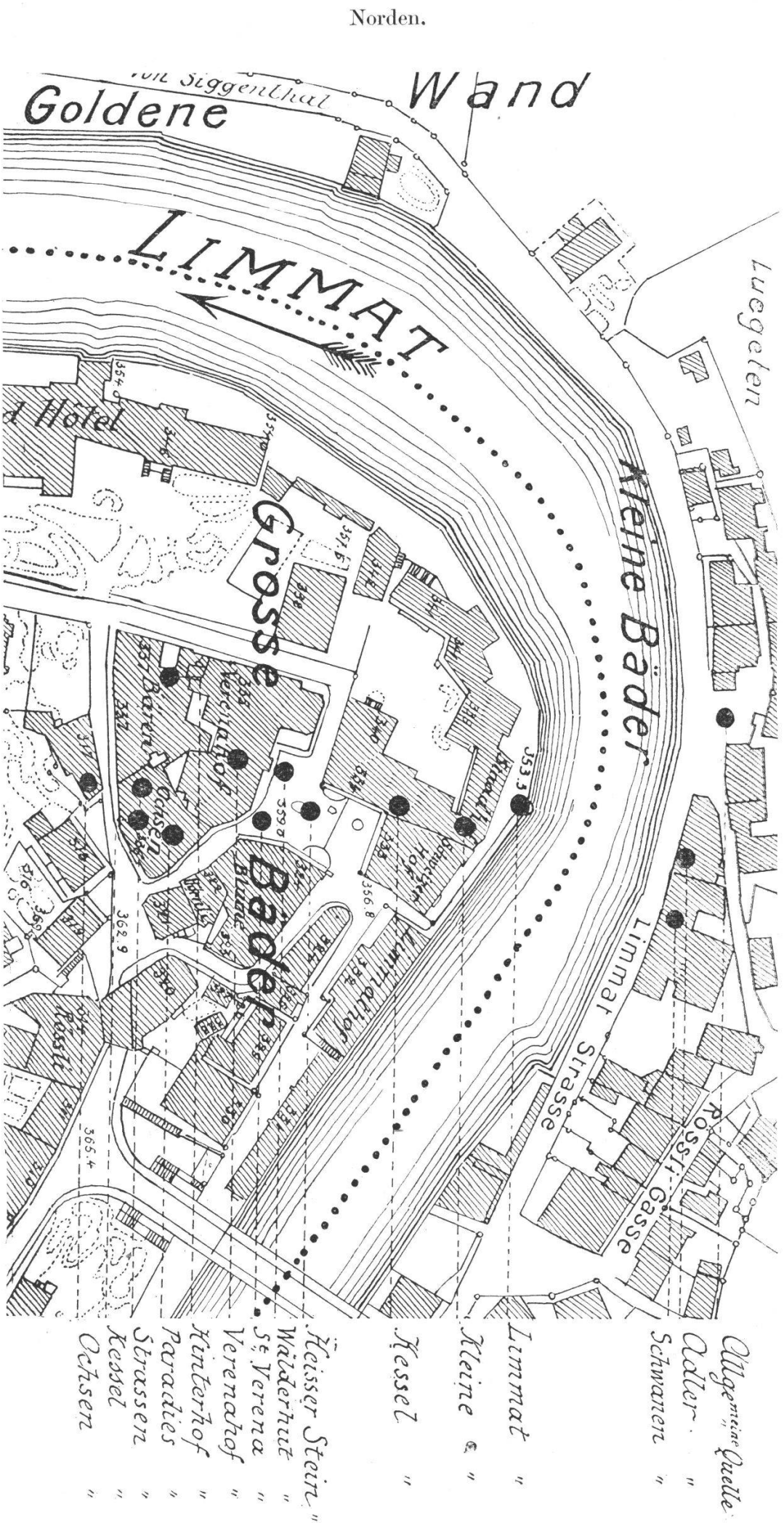
b. *Jura:*

3. Malm (weisser Jura).
2. Dogger (brauner Jura).
1. Lias (schwarzer Jura).

¹⁾ Schon Albert Mousson, *Geolog. Skizze der Umgebungen von Baden 1840* gibt als Erwärmungsgrund das Einsinken des Wassers auf mehrere tausend Fuss an und verwirft die bis dahin geltende oberflächliche Annahme einer vulkanischen Erhitzung.

²⁾ Bericht der Badkommission in Baden über die Badanstalt für unbemittelte Kranke zum Freihof vom Jahr 1904.

Thermen von Baden.



Maassstab 1:2000

Fig. 3.

a. *Trias*:

3. obere Trias (Keuper).
2. mittlere Trias (Muschelkalk).
1. untere Trias (Buntsandstein),

letzter hier nicht mehr abgedeckt.

Die Lage der verschiedenen Thermen Badens, welche in Fig. 3 eingezeichnet sind, erlaubt einen einzigen mit dem Gebirgskamm parallel verlaufenden Gesteinsbruch anzunehmen. Für die Bärenquelle und die Allgemeine Quelle lassen sich Nebensprünge denken.

Wenn ausserdem nicht alle Thermen genau nebeneinander liegen, so kann dies von künstlichen Bohrungen stammen.

In den vergangenen Jahrhunderten, wurde nämlich an mehreren Stellen, neben den schon bestehenden Quellen, nach Wasser gegraben, bis später durch streng geregelte Vorschriften hierin jedes eigenmächtige Vorgehen untersagt wurde.

Betrachtet man das Quellengebiet aus der Vogelperspektive, so erscheint es beiderseitig genau begrenzt durch eine ca. 20 m. hohe Schicht, welche sich bei der Untersuchung als Lias erwies.

Beschreibung der untersuchten Quellen Badens.

Da eine genaue örtliche Beschreibung der Quellen meines Wissens nicht vorliegt und der Emanationsgehalt an den einzelnen Orten nach Jahreszeiten, Jahrgängen oder anderen Perioden wechseln kann, lasse ich eine Aufzählung der Quellen mit Angabe der Entnahmestellen folgen, sodass eine spätere Vergleichsuntersuchung ermöglicht wird. Die Proben selbst wurden unter der zuverlässigen Leitung der betreffenden Badmeister erhoben.

1. Kessel-Quelle.

Liegt im sog. Stadhof, zisternenartig gefasst. Sie bildet einen rundlichen über 1 m. breiten Ausschnitt im Fussboden und ermöglicht durch ihre freie Lage ein leichtes Aufstellen der Apparate. Reichliche Gasentwicklung. Probeent-

nahme direkt unter der Oberfläche. Ergiebigkeit 25.0 Minutenliter ¹⁾).

2. Verenahof-Quelle.

Im Atrium des gleichnamigen Hôtels in einem erhöhten Zementsockel gefasst und mit Glas bedeckt. Weiteres siehe unter « Gas. » Probe aus dem seitlichen Ablaufrohr. Ergiebigkeit 49 Minutenliter.

3. Wälderhut.

Vor dem Eingang zum Hôtel Verenahof durch mehrere grosse Steinplatten bedeckt. Indem der Messzylinder eine kurze Zeit eingesenkt wurde, liess sich die Probe erheben. Dies ist die heisseste Quelle und zugleich sehr tief gelegen, sodass es ohne Maximalthermometer kaum möglich war die Temperatur genau abzulesen. Ich fand an der benutzten Stelle 20 cm. unter der Oberfläche 48° C, Ergiebigkeit 44.5 Minutenliter.

4. Strassen-Quelle.

In den Baderäumen des Hôtel Ochsen. Befindet sich nahe unter der Hauptstrasse zu den Bädern. Probe durch Abheben des hölzernen Deckels mit einer Pipette entnommen. Ergiebigkeit 8.6 Minutenliter.

5. Allgemeine Quelle.

In Enetbaden zwischen den sog. « kleinen Bädern » am rechten Limmatufer. Probe aus der eisernen Röhre vor dem Hirschen. Ergiebigkeit 103 Minutenliter.

6. Heisser Stein.

Auf dem Staa dhofplatz vor dem Schweizerhof mit einer mächtigen Granitplatte bedeckt. Ein eiserner Pavillon schmückt diese Doppelquelle. Probe daselbst der kurzen Metallröhre ohne jede Luftdurchmischung entnommen. Ergiebigkeit 119.5 Minutenliter.

¹⁾ Die hier angegebenen Wassermengen sind die am 4. Nov. 1905 von der offiz. Prüfungskommission gemessenen und mögen mit früheren Zahlen infolge der Neufassung der Limmatquelle differieren.

7. Paradies-Quelle.

Im Hôtel Ochsen, gefasst in einer grossen Zementröhre. Um undurchlüftetes Wasser zu erhalten, welches also noch volle Aktivität besass, wurde hier wie in einigen anderen Fällen dem Messzylinder ein Verschluss mit zwei gebogenen Glasröhrchen und Gummischlauch, ähnlich einer Spritzflasche, aufgesetzt. Ergiebigkeit 17.5 Minutenliter.

8. Limmat-Quelle.

Ergoss sich früher nutzlos in die Limmat und wurde im Jahre 1905 unter grossen technischen Schwierigkeiten durch dreifache Ringmauern isoliert und abgeschlossen. Eine Probe konnte an der Quelle selbst nicht entnommen werden wohl aber aus dem Sammler zwischen dem Limmathof und Schweizerhof, bis wohin das Wasser samt dem Quellgase unter eigenem Drucke einströmt. Ergiebigkeit 156 Minutenliter.

9. Kessel-Quelle (Ochsen).

Im Gang zu den Bädern dieses Hôtels; Wasser nach Abheben der bedeckenden Steinplatte direkt entnommen. Ergiebigkeit 2.1 Minutenliter.

10. Bären-Quelle (Hinterhof).

In den Kellerräumen des Hôtel zum Bären. Die Probe wurde aber aus der zirka 60 m. langen Leitung zum Grand Hôtel und zwar aus dem dortigen Sammler geschöpft. Ergiebigkeit 56 Minutenliter.

11. Neue Quelle.

In der Badzelle Nr. 29 des Hôtel zum Ochsen. Einzige der grösseren Quellen, welche ich ohne Gasentwicklung und stagnierend fand. Ergiebigkeit 4.7 Minutenliter.

Kältere Quellen.

Da dieselben zugleich die schwächsten sind und sich auch durch ihre Aktivität nicht besonders auszeichnen, wird man es hier wohl mit Sammelstellen von schon im Erdboden verlaufenen Wasseradern zu thun haben. Immerhin werden die beiden ersten stets als eigene Quellen aufgeführt.

12. Adler-Quelle.

Im Hotel Adler in Ennetbaden in den Baderäumen. Ergiebigkeit 0.5 Minutenliter.

13. Kleine Quelle.

Eine badewannenartige Vertiefung unter dem Staadhofe. Aus der Röhre unter Vermeidung einer Durchlüftung gesammelt. Ergiebigkeit 0.9 Minutenliter.

14. Tote Quelle.

In den Bädern des Verenahofes, wohl ein Ablauf der Wälderhutquelle. Probe aus dem ersten Sammeltröge geschöpft.

15. Badewasser.

Probe aus einem in der üblichen Weise zubereiteten Bade des Verenahofes entnommen, welches Wasser durch 12-stündiges Stehenlassen von der Quellenwärme auf 28° C abgekühlt wird.

Ein qualitativer Beweis für die Anwesenheit von Radiumemanation durch seine β -Strahlen ist der folgende

Photographische Versuch.

An der Verenahofquelle wurde das mittelst eines Auffangtrichters gesammelte Quellgas erst durch drei Waschflaschen mit analytischer Kalilauge geleitet, welche die Kohlensäure absorbierten. Hierauf musste das Gas eine Flasche mit Bleiacetatlösung passieren und gelangte dann durch einen Trockenturm in trockenem Zustande in eine Glasglocke, worin mehrere photographische Platten mit metallischen Gegenständen belegt und in schwarzes Papier gewickelt sich befanden. Diese Versuchsubjekte konnten die Schichtseite der Platte nicht direkt berühren, sondern waren durch eine Lage Seidenpapier von derselben getrennt und wurden durch kleine Gummiringe befestigt. Die ganze Glasglocke schützten schwarze Decktücher vor dem Eindringen jeglichen Aussenlichtes. Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist wegen seiner Einwirkung auf das Bromsilber der Platten notwendig: eine häufige Er-

neuerung der Bleiacetatlösung und das langsame und regelmässige Strömen des Gases gestattete, alle schädigenden Sulfidwirkungen zu verhindern.

Nach 2 $\frac{1}{4}$ -tägiger Exposition, erhielt ich beifolgendes Bild eines Schlüssels mit durchbrochenem Griff.

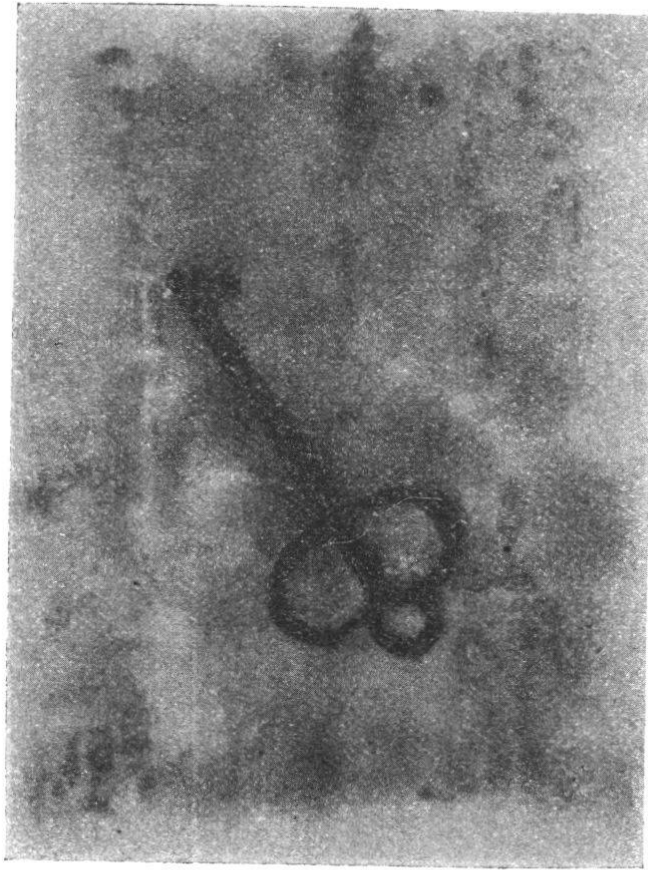


Fig. 4.

Die nun folgenden Resultate wurden in Baden selbst mit dem p. 171 beschriebenen Apparate zwischen dem 5. bis 12. Januar 1906 gefunden und zwar konnte durch die Bereitwilligkeit des Besitzers des Verenahofes der Apparat im Atrium dieses Hôtels neben der Verenahofquelle aufgestellt werden. Von einer Korrektur für die Zeit der Entnahme der Proben, konnte infolge dessen abgesehen werden, zumal die Entfernung zu den übrigen Quellen kaum 100 m. beträgt und die Proben nur bei Gebrauchsfertigkeit des Apparates eingefüllt wurden, d. h. wenn der letzte nachweisbare Rest induzierter Aktivität einer vorhergehenden Untersuchung aus dem Messraum verschwunden war.

Stark fühlbar machte sich der gesteigerte Zerstreuungs-

wert der Freiluft des Beobachtungsraumes. Durch die fortwährende Gasentwicklung ist dieselbe in beträchtlichem Maasse emanationshältig. Dieselbe Wahrnehmung ergab sich auch in den übrigen Teilen des Hôtels und aller in Quellennähe gelegener Gebäude. Der übereinstimmende Zerstreuungswert vieler Messungen unter der Glocke betrug 37.8 Volt/Stunde, während derselbe Apparat im Freiburger Laboratorium im Mittel 16.5 Volt/Stunde zeigte. Vergleiche Maché und Meyer (70, pag. 361).

Tabelle 1.

N ^o	Name	Volt	Volt	E. S. E. 10 ³³	Temperatur in Grad Cels.
		15 Minuten Anfang	15 Minuten Maximum		
A. Quellgas.					
1	Verenahofquelle	636	782.5	25.5	—
2	Kesselquelle	627	779.5	25.4	—
B. Wasser.					
3	Kesselquelle	10.2	18.0	0.58	46.9
4	Wälderhut	4.8	17.9	0.58	48.0
5	Strassenquelle	11.4	14.8	0.48	46.9
6	Heisser Stein	7.2	14.8	0.48	46.6
7	Allgemeine Quelle . . .	7.0	13.9	0.45	42.3
8	Adler-Quelle	3.9	12.5	0.37	39.9
9	Paradies-Quelle	10.8	11.3	0.36	46.4
10	Kleine Quelle	4.5	10.5	0.34	32.2
11	Limmat-Quelle	4.1	9.0	0.29	47.9
12	Verenahof-Quelle	6.2	8.25	0.27	46.2
13	Kessel-Quelle (Ochsen) .	3.9	7.5	0.24	46.2
14	Bären-Quelle	7.4	7.4	0.24	45.3
15	Tote Quelle	7.4	7.4	0.24	38.0
16	Neue Quelle	3.7	7.3	0.24	46.4
17	Badewasser	0.5	1.25	0.03	28.0

Die Quellen sind hier ihrem quantitativen Gehalte an Emanation nach eingereiht. Alle unter den Rubriken $\frac{\text{Volt}}{15 \text{ Min.}}$ gemachten Angaben beziehen sich auf die Kapazität 8.8.

Die Temperaturen sind mit einem Normalthermometer bestimmt und beziehen sich auf die Entnahmestellen.

Diese Zusammenstellung zeigt wieder die schon von verschiedenen Autoren bestätigte Thatsache, dass sehr nahe beisammen gelegene, demselben Spalte entspringende und chemisch gleich konstituierte Quellen, hinsichtlich ihres Emanationsgehaltes doch Unterschiede aufweisen können. (Siehe Treadwell's Analyse 1896: Paradiesquelle und Neue Quelle.)

Im Verhalten gibt sich jedoch, mit Ausnahme von N^o 14 und N^o 15, Gleichartigkeit dadurch zu erkennen, dass alle übrigen Proben unter der Glocke ein deutliches Ansteigen der Joniesirung aufwiesen. Das Maximum selbst fand ich im Gegensatz zu den Beobachtungen an Proben aus anderen Badeorten z. B. Tarasp, Andeer, meist etwas früher (zwischen der ersten und zweiten Stunde) als gewohnt (nach ca. 3 Stunden).

Was nun N^o 14 und 15 betrifft, so fiel hier die anfängliche Zerstreuungserhöhung in etwa einer Stunde auf den Wert der Zimmerluft also auf Null in meiner Bezeichnung. Von d. Borne (15, pag. 144) bemerkt ähnliche Unregelmässigkeiten bei Simplonwasser und deutet dieselbe durch eine mögliche Anwesenheit von Thorium als « Th-Symptom. » Die Quelle N^o 14 liegt 80 m. von der Entnahmestelle entfernt, eine Beimengung anderer aktiver Stoffe ist nicht ausgeschlossen. Die Quelle N^o 15 kann uns als eine Ansammlung von Wasser gelten, welches von der Wälderhutquelle her durch den Erdboden seitlich versickert ist.

Im übrigen liess sich Thorium nirgends nachweisen und es führen uns im Gegenteil, wie später pag. 201 dargethan wird, alle Umstände darauf hin, dass wir es in Baden mit fast ungemengter Radiumemanation zu thun haben.

Mit steigender Temperatur nimmt die Fähigkeit des Wassers Emanation zurückzuhalten ab (68 und pag. 191). Im Allgemeinen haben kältere Quellen einen höheren Absorptionskoeffizienten für Emanation. Wenn sich unter den in der Tabelle aufgeführten Quellen ein entsprechendes Verhalten nicht erkennen lässt, so dürfte dies vornehmlich dem Umstande zuzuschreiben sein, dass hier die kältesten Quellen auch zugleich die am wenigsten gut gefassten sind.

Dies trifft speziell bei N° 10 und N° 15 zu, welche nicht etwa aus anderen Sedimentschichten emporsteigen, sondern einfach keinen Quellschacht aufweisen, wie die übrigen Thermen. Sie können nur, wie schon oben erwähnt, als Sammelstellen im Erdboden verlaufener Wasseradern der übrigen Quellen gelten.

Es wurde auch dieselbe Quelle mehrmals auf dem Emanationsgehalt geprüft; es ergab sich z. B. für die Verena-hofquelle im Mittel eine Zerstreungsabnahme von 8.25 Volt, nur einmal fand ich an demselben Tage einen höheren Wert von 11.1 Volt; vergl. Tabelle 1.

Bezüglich der Zerstreungswerte, welche in dem Quellgas beobachtet wurden, ist folgendes zu bemerken. Das Gas trat durch Trockenröhren und das System zur Ausgleichung des Druckes in den Messraum ein. Während des Durchleitens schwankte die Zerstreungsgeschwindigkeit fortwährend auf und ab um Beträge, welche gegen die Anfangswerte [Verena-hofquelle 636 Kesselquelle 627 Volt] um 5 bis 20 Volt differierten (vergl. Tab. 1).

Die angegebenen Anfangswerte sind Mittelzahlen sehr vieler Messungen. Nach dem Unterbrechen des Gasstromes und Beobachten des im Messraum eingeschlossenen Quantum Gas, zeigte sich sogleich ein Ansteigen bis zum Maximum.

Da hierbei aber der ganze Apparat gleichmässig mit emanationshaltigen Gasen erfüllt war und der Messapparat (Glocke, Trockenröhren etc.) in diesem Falle 12 Liter fasste, muss, um zu absoluten Zahlen zu gelangen, der Wert für den beobachteten Sättigungsstrom noch durch 12 geteilt werden. So erhalten wir also für 1 Liter Gas der *Verena-hofquelle* einen Sättigungsstrom von 2.12×10^{-3} E.S.E., und für 1 Liter Gas der *Kesselquelle* einen Sättigungsstrom von 2.11×10^{-3} E.S.E.

Berechnung des Absortionskoeffizienten α für Badener Quellwasser bei verschiedenen Temperaturen.

Da die Untersuchungen, welche in Tabelle 1 zusammen-

gestellt sind, direkt neben der Verenaquelle ausgeführt wurden, so besass bei Beginn der Messung die Wasserprobe aus der Verenaquelle noch ihre natürliche Temperatur von 46.9°C , während jene der Kesselquelle entnommene Probe sich bereits auf 37.1°C abgekühlt hatte. Es berechnet sich nun das Verhältnis der Emanation von 1 Liter Wasser zu der Emanation von 1 Liter Gas, oder der Absorptionskoeffizient α nach Tabelle 1 pag. 188 und 190

für die Verenaquelle bei	46.9°C
0.27 : 2.12 zu	0.12
für die Kesselquelle bei	37.1°C
0.58 : 2.11 zu	0.27

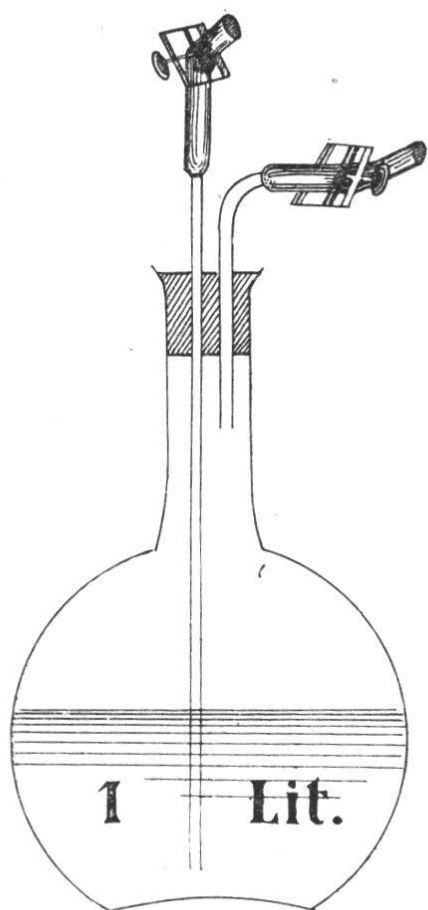


Fig. 5.

Für solche Messungen eignet sich ein 2 Liter fassender Stehkolben, welcher zwei Glasröhren verschiedener Länge als Zuleitungen enthält. Nachdem der Kolben ganz mit Quellwasser erfüllt ist, leitet man genau bis zur Hälfte des Volumens Quellgas ein und verschliesst die Röhrenenden durch Gummischläuche und Quetschhähne. Dann wird das Ganze eine halbe Stunde kräftig geschüttelt und Wasser und Gas einzeln auf den Emanationsgehalt geprüft.

Auf diese Weise behandeltes einen Tag altes Wasser, ergab pro Liter 39.1 Volt Zerstreuungszunahme in der Stunde, ein Liter Gas dagegen pro Liter und Stunde

122 Volt. Daraus berechnet sich der Absorptionskoeffizient für Quellwasser aus Baden bei Zimmertemperatur $39.1 : 122$ zu 0.32

Hierin bestätigt sich die schon theoretisch wahrscheinliche Annahme, dass die Emanation mit dem Grade der Erhitzung aus dem Wasser verschwindet. Hierauf gründet sich eine Methode zur Messung der Emanation:

Wenn abgekühltes Quellwasser beim Durchschütteln mit Quellgas reichlicher Emanation aufnimmt, so muss diese als dissoziiertes Gas im Wasser zurückbleiben, während der aktive Bestandteil in die umgebende Luft übergeht, wenn Wasser frei an der Luft erkaltet. Dies geschieht z. B. in den Badekabinen, wo die Ionisierung der Luft nach Einfüllen des Badewassers in die Bassins auf das 3 fache ihres ursprünglichen Betrages steigt. Damit lassen sich vielleicht teilweise die Heilwirkungen der Badekur erklären.

Zerfallgeschwindigkeit der Emanation.

Da die Zerfallgeschwindigkeit der Emanation wichtige Schlüsse auf die Natur des aktiven Körpers gestattete, wurde sie an verschiedenen Proben untersucht, insbesondere durch Beobachtung einer Menge von 10 Liter Quellgas aus der Verenhofquelle genau ihr Verlauf festgelegt.

Die Fassung des Gases geschah hier, sowie bei allen übrigen Gasuntersuchungen in der von Curie und Laborde vorgeschlagenen Weise, siehe Figur 6, durch Füllen einer Korbflasche mittelst eines grossen Auffangtrichters unter Wasser.

Da in dieser Quelle das Gas zwar kontinuierlich emporströmt, nur alle 40 Sekunden aber ein stossweises, reichlicheres Aufperlen stattfindet, erforderte die Abfüllung von 10 Litern zirka $\frac{3}{4}$ Stunden Zeit. Diese Unregelmässigkeit in der Gasentwicklung mag wohl durch den sich wiederholenden Überdruck eines Nebenspaltes bedingt sein.

Bei der Aktivitätsbestimmung war hier nicht die oben beschriebene Durchlüftungsmethode angewandt worden, sondern durch Einströmenlassen von Wasser wurde das Gas aus der Korbflasche in den Glassturz getrieben; damit kein Überdruck sich geltend machte, war der Messapparat entsprechend evakuiert worden. Nachdem alles Gas sich in der Messglocke befand, zeigte der Druckausgleicher DD wieder normalen Druck an.

Aus diesen Messungen ergibt sich die Zeit, innerhalb

welcher die Emanation auf die Hälfte ihres Maximal-Wertes sinkt, zu 3.79 Tagen. (Siehe Kurve 1.)

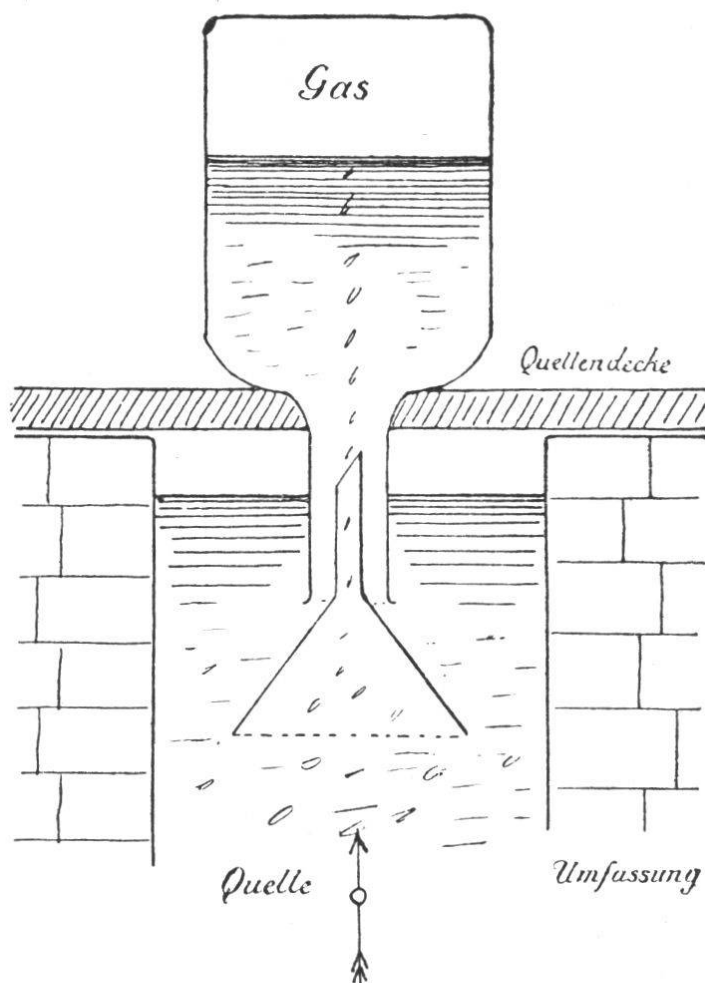


Fig. 6.

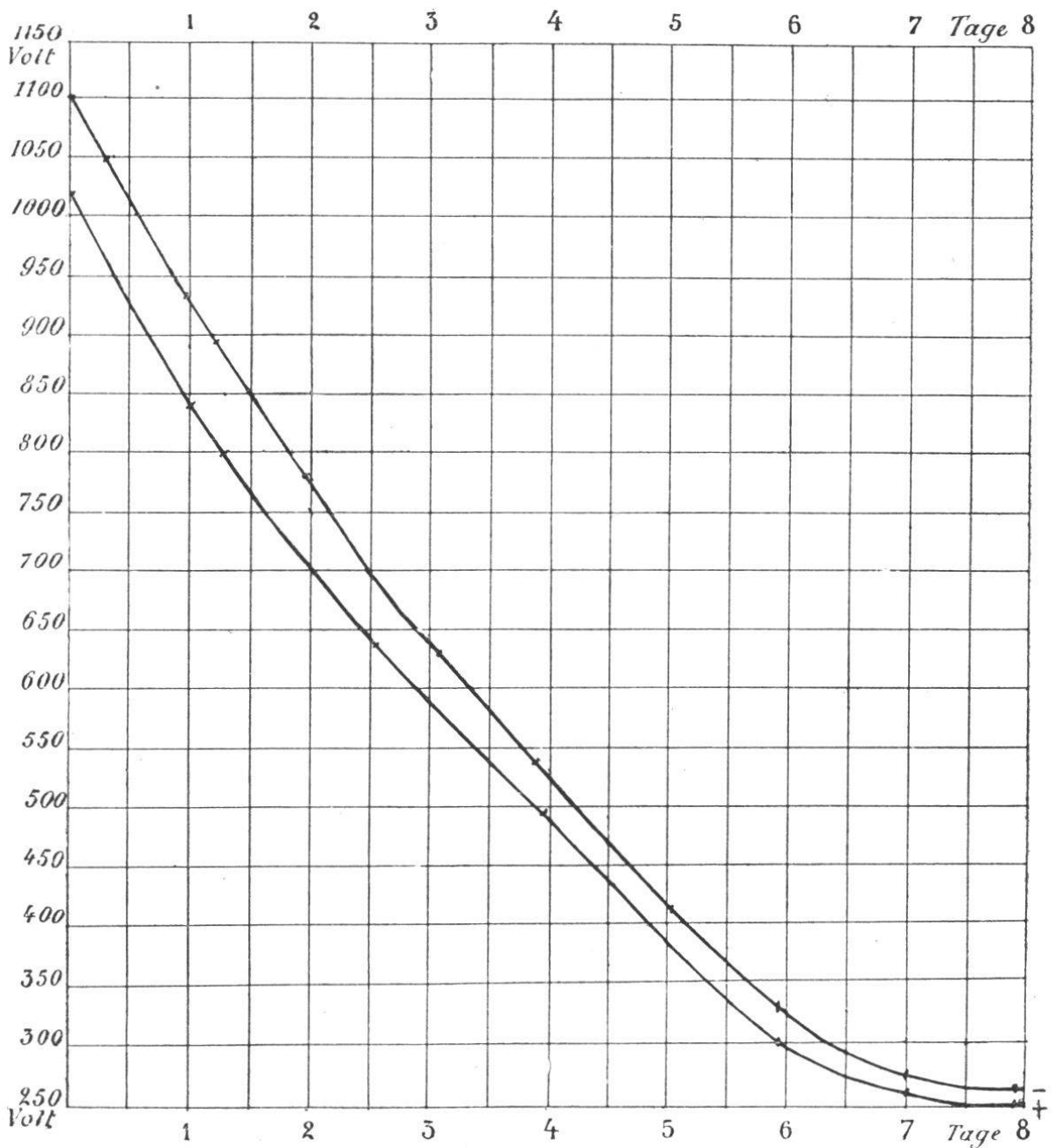
P. Curie fand für Emanation, die er direkt aus Radiumpräparaten entwickelte die « Halbierungskonstante » zu 3.99 Tagen und E. Rutherford auf gleiche Weise zu 3.71 Tagen. Der Wert für Baden liegt also zwischen diesen Grenzen.

Wegen des Ansteigens der Aktivität in den ersten drei Stunden, muss die « Zeit 0 » hier erst vom Maximum an gerechnet werden um eine regelmässige Kurve zu erhalten.

Der Grund eines erneuten schwachen Ansteigens der Aktivität vom 6ten Tage an, wird bei der Beurteilung chemisch erzeugter Niederschläge besprochen werden.

Die Zerfallskurve der Emanation (Kurve No 1) wurde in Freiburg zwischen dem 10. und 18. Januar 1905 erhalten, nachdem das Gas schon 1 1/2 Tage in einer gut verschlossenen Korbflasche gestanden hatte.

Um einen Schluss auf das Verhalten der Jonisation im Messraum zu gewinnen, wurde das Elektroskop abwechselnd positiv und negativ geladen. Dies musste natürlich mit der nötigen Vorsicht geschehen, um nicht eine nachwirkende Elektrizitätsneutralisation mit der zu prüfenden Emanation zu verwechseln; darum wurden die Elektroskopblättchen bei konträrer Ladung des Elektroskops stets mit dem betreffenden Pole wiederholt verbunden und wieder zur Erde abgeleitet.



Kurve N° 1.

*Kurve für die Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation
des Badener Quellgases.*

Bei negativer Ladung.		Bei positiver Ladung.	
Zeit in Tagen.	I in Volt/Stunden.	Zeit in Tagen.	I in Volt/Stunden.
0.004	1101	0.007	1021
0.28	1052		
0.979	931	0.998	839
1.229	896	1.25	797
1.958	774	2.57	636
3.612	630		
3.801	538	3.941	493
5.04	410		
5.924	328	5.933	301
7.01	274	7.02	262
7.95	262	7.951	251

Tabelle 2.

Hier zeigte es sich nun, dass die Zerstreuungsgeschwindigkeit bei positiver Ladung des Elektroskopes von Anfang an geringer war als bei negativer, sich aber vom zweiten Tage an der negativen Kurve allmählig näherte. — Ähnliche Erscheinungen haben die Herren Sarasin und Tommasina beobachtet. Sie erklären sich wohl durch das Absetzen von Radiuminduktion auf den Zerstreuungskörper (93).

Bei späteren Versuchen wurde aber in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern und um die induzierte Aktivität stets unter denselben Bedingungen zu messen, nur noch positiv geladen.

Die Kurven N^o 2 entsprechen der *induzierten Aktivität* welche sich nach erreichtem Maximum beim raschen Abheben, Ausblasen und Wiederaufstellen des Apparates auf die Glasglocke niedergeschlagen hatte.

Rutherford (Radioactivity, p. 262 und 273, Cambridge 1904) gibt als Charakteristica drei Anfangsstadien von Kurven an, welche er bei Aktivierung von Körpern mittelst Radiumpräparaten beobachtete.

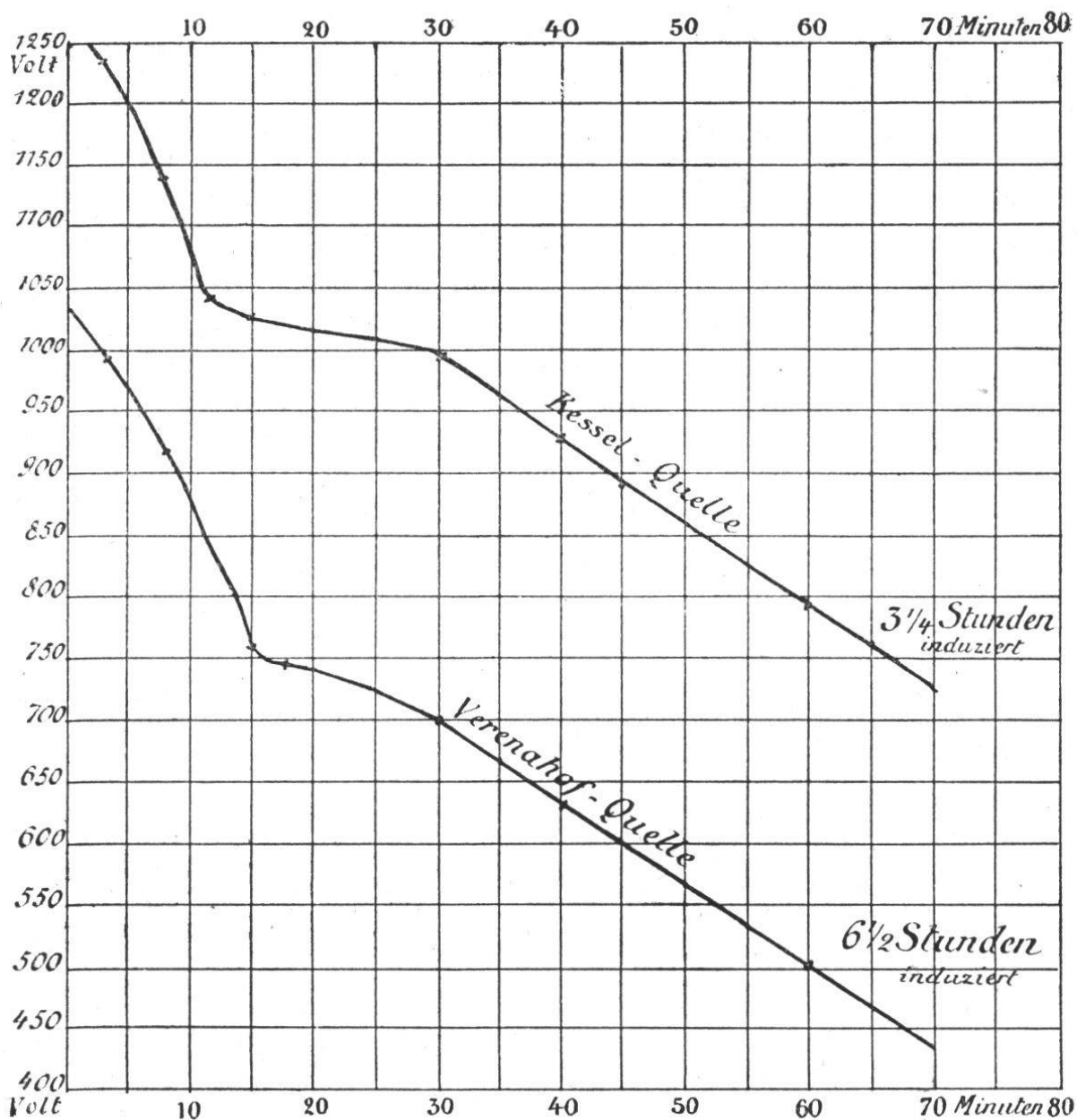
Es lassen sich auch hier drei Phasen erkennen: Erst ein rasches Absinken, dann ein ganz langsamer Verlauf, oft selbst ein Stillstand, und endlich ein regelmässiger Abfall.

Die mittlere Phase verkürzt sich um so mehr, je länger man die Expositionszeit wählt.

Wasser von Baden ergab stets ähnliche Kurven ; insbesondere traten auch dann noch die Unregelmässigkeiten am Anfang hervor, wenn die Zerstreuungsgeschwindigkeit bei Untersuchung einer Wasserprobe nur wenig grösser war als die Zerstreuungsfähigkeit des leeren Apparates.

Nach etwa 4 Stunden sollte eine Glasglocke, nach der Kurve zu schliessen, frei von jeder Aktivität sein, aber durch Gummi, Ebonit und besonders auch Colophonium wird aktive Materie zurückgehalten, was es nötig macht, die betreffende

Induzierte Radioaktivität.



Kurve N° 2.

Kessel-Quelle.		Verenahof-Quelle.	
Zeit in Minuten.	I in Volt/Stunden.	Zeit in Minuten.	I in Volt/Stunden.
0	(ber.) 1279	0	(ber.) 1032
3	1239	3	998
8	1140	8	918
11	1044	15	756
15	1028	18	748
30	995	30	700
40	927	40	632
45	891	45	596
60	796	60	501

Tabelle 3.

Glocke vor einem neuen Versuche längere Zeit sich selbst zu überlassen. Dieser restierende Endwert ist bei der Ausführung der Kurve bereits durch Subtraktion berücksichtigt.

Was die *chemische Beschaffenheit* des Badener Wassers und Gases betrifft, so liegen schon vom Jahre 1730 an Analysen vor von Scheuchzer, Morell, Bauhof, Lövig und Müller. Es sei hier aber nur auf die ausgezeichnete Arbeit von F. P. Treadwell (1896) verwiesen: Chemische Untersuchung der Schwefeltherme von Baden, Aarau H. R. Sauerländer et Cie.

Es zeigt sich bei allen diesen Untersuchungen eine grosse Übereinstimmung bezüglich der Menge fester im Wasser gelöster Bestandteile. 10000 gr. Thermalwasser enthalten in Summa 43.452 gr. davon gelöst. Die Temperatur schwankt zwischen 46° C und 48° C. Der Ertrag aller Quellen zusammen betrug damals durchschnittlich 670.212 Minutenliter, nach der Messung vom 15. November 1905 dagegen 704.2 Minutenliter. Durch die inzwischen vollendete Fassung der Limmatquelle wird er jedenfalls noch etwas gesteigert worden sein.

Das frei aufsteigende Quellgas besteht nach Treadwell aus:

Stickstoff	69.15
Kohlensäure	30.80
Schwefelwasserstoff	0.05
Sauerstoff	0.00
	100.00 Paradisquelle.

Am 15. XII. 05 fand ich im Laboratorium

Stickstoff	69.85
Kohlensäure	30.10
Schwefelwasserstoff	0.05
Sauerstoff	0.00
	100.00 Verenahofquelle.

Die Zusammensetzung hatte sich also nicht wesentlich geändert.

Um nun zu verfolgen, welchem chemischen Bestandteil des Quellgases sich die Emanation gleich verhielt und an welchem sie gewissermaassen zu haften schien, wurden die 10 Liter Gas, welche sich entsprechend Kurve 1, dem Nullwert näherten, S. 194, am 6. Tage von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreit. Dies geschah, indem an den Messraum ein Gasometer angeschlossen wurde und dazwischen drei umkehrbare Waschflaschen: eine mit Bleiacetat und zwei mit analyt. Kalilauge. Durch wiederholtes Ansaugen und Wiedereinströmenlassen des Gases unter die Messglocke wurde der grösste Teil von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der Kurve ergibt sich ein relatives Ansteigen der Aktivität von diesem Zeitpunkte an oder genauer ausgedrückt: die Zerfallgeschwindigkeit hat sich verringert.

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sind demnach an der Aktivität unbeteiligt und schwächen dieselbe durch ihre Anwesenheit ab. Weiteres siehe unter « Argondarstellung ».

Untersuchung von Niederschlägen.

Wenn 10.0 gr. Urankaliumsulfat [von Merck, Darmstadt bezogen] feingepulvert, und auf einer Fläche von 315 cm² gleichmässig ausgebreitet wurden, so ergab sich eine in üblicher Weise korrigierte, Zerstreuung von 448 Volt pro Stunde.

Die Beobachtung geschah hier, in einem eigens konstruierten kleinen Messingapparat von 1 Liter Inhalt, welcher sich besonders für die oft kaum wägbaren Mengen zu

prüfender Rückstände eignete. Diese zylindrische Kapsel bestand im Wesentlichen aus zwei Teilen. Der Obere wurde zur Füllung abgehoben. Die untere Hälfte konnte dem Elektroskope durch einen kurzen röhrenförmigen Ansatz aufgesetzt werden. Durch den Hals des Elektroskopes führte zugleich der isolierte metallische Träger des Zerstreuungskörpers zum Blättchenpaar des Elektroskopes. Um bei diesen

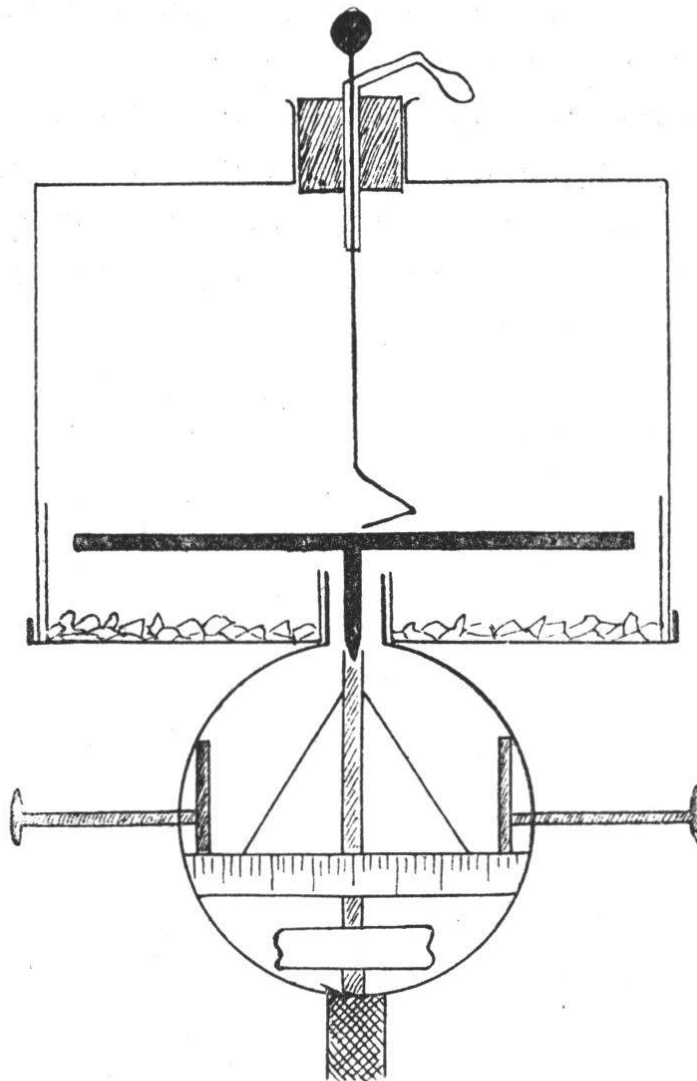


Fig. 7.

Messungen auch die Wirkung der α -Strahlen der Beobachtung unterziehen zu können, hatte der Zerstreuungskörper hier nicht eine zylindrische, sondern eine scheibenförmige Gestalt. Er befand sich in 2 cm. Abstand über dem zu prüfenden Niederschlage. Die Ladung des Elektroskopes erfolgte durch einen von oben isoliert eingeführten Metallstab, der natürlich nur während des Ladens mit dem Zerstreuungskörper (Scheibe) in Berührung stand.

Leer hatte das System im Mittel 1,9 Volt pro Stunde Verlust (in Zimmerluft). Wurden die beim Durchströmen von Badener Quellgas durch die Waschflaschen erhaltenen Niederschläge (Seite 198) getrocknet und dann einzeln untersucht, so ergab sich folgendes. 20 gr. Bleisulfid + Bleisulfat aus der Bleiacetatflasche waren inaktiv. 20 gr. Kaliumkarbonat aus Kalilauge kristallisiert abgeschieden, zerstreuten im Maximum 22 Volt-Stunde. Diese Zahl auf dieselbe Menge Urankaliumsulfat $\equiv 1$ bezogen gibt:

0.024 Urankaliumsulfateinheiten.

Nach 5 $\frac{1}{2}$ Monaten zeigte derselbe Carbonatniederschlag, welcher inzwischen gut verschlossen aufbewahrt worden war 12 Volt-Stunde oder 0.011 Urankaliumsulfateinheiten Zerstreuung. Es hatte sich in geringem Maasse Emanation nachentwickelt.

Diese Niederschläge konnten leicht bei längerem Durchleiten von Quellgas durch Waschflaschen, wie z. B. bei dem Seite 186 geschilderten photographischen Versuch, in grösserer Menge erhalten werden. Die schwache Aktivität dieser Niederschläge bestätigt die Annahme, dass das radioaktive Gas, ebenso wie der Stickstoff die Waschflaschen passierte, ohne absorbiert zu werden.

Um festzustellen, ob Thermalwasser radioaktive Substanzen gelöst enthalte, wurden in verschiedenen Proben diejenigen Gruppen von Elementen ausgefällt, welche gewöhnlich aktive Substanzen mit sich reissen. Dies geschieht aber bekanntermaassen viel energischer, wenn man vor der Ausfällung aktiver Elemente, der betreffenden Lösung chemisch verwandte Körper hinzugibt. So wird man z. B., um Radiumspuren niederzuschlagen, schon vorhandenes Barium nicht direkt als Sulfat abscheiden, sondern zuerst eine bestimmte Menge eines Bariumsalzes zu der Lösung hinzufügen und dann erst das Bariumsulfat ausfällen.

Um Fehler zu vermeiden, müssen natürlich die zur Verwendung gelangenden Chemikalien erst selbst auf Inaktivität vorgeprüft werden.

Ich machte folgende Hauptversuche: 7 Liter frischen

Quellwassers wurden mit einer Lösung von 35 gr. Kali-Alaun versetzt. Da das Thermalwasser selbst schon schwach alkalisch ist, fiel ein flockiger Hydroxyd-Niederschlag aus; nachdem derselbe mit Salzsäure in Lösung gebracht war, wurde mit Ammoniak ausgefällt.

Durch Glühen vertrieb ich die Hydrate und erhielt etwa 10 gr. Aluminiumoxyd; diese erwiesen sich als vollständig inaktiv.

Die Prüfung ergab, dass Thorium nicht in chemisch nachweisbarer Menge vorhanden war.

Aus 10 Liter heissem mit Salzsäure angesäuertem Thermalwasser, gewann ich durch Zusatz von 15 gr. Bariumchlorid und Fällung mit heisser starker Schwefelsäure etwa 20 gr. Sulfate (Barium-Calcium-Strontium-Sulfat). Treadwell findet in 10 Liter Thermalwasser

Calcium	5.14877 gr.
Strontium	0.06163 gr.
Barium	0.00000 gr.

Die dargestellten Sulfate hatten eine maximale Zerstreuungsfähigkeit von 6 Volt-Stunde. Das entspricht in Uralkaliumsulfateinheiten 0.0069.

Nach 5 $\frac{1}{2}$ Monaten war das Präparat inaktiv.

Die reichliche und fortwährende Gasentwicklung, welche sich an fast allen Badener Quellen findet, berechtigt zu der Vorstellung, dass hier das frei aufsteigende Quellgas, die Rolle übernimmt, welche bei den Laboratoriumsversuchen die durchgeblasene Luft spielt, d. h. es reisst die Emanation mit fort.

So erklärt sich der grosse Unterschied, welchen Gas und Wasser aus derselben Quelle bezüglich ihrer Aktivität aufweisen.

Sedimente der Badener Quellen.

Schon David Hess macht 1818 darauf aufmerksam, dass jegliches Bad, das mit Badener Thermalwasser vorschriftsmässig bereitet sei, ein zusammenhängendes Häutchen tragen müsse, und wenn dieses durchrissen sei, man ein schon be-

nutztes Bad vor sich habe. Diese durchscheinende graue Decke hat eine Dicke von 0,5 mm. bis höchstes 1 mm. und gleicht völlig jener eines künstlichen Kalkwassers. Sie wurde vielfach als Erzeuger des Hautausschlages bezeichnet, welcher bei längerer Badekur bisweilen auftritt.

Ein Sediment gleicher Zusammensetzung, wie das Häutchen auf den langsam erkaltenden Bädern, findet sich in fast allen Zuleitungsröhren der Bäder und hat dann bald ein schleimiges, bald ein an die weisse Schwefelmilch erinnerndes Aussehen; endlich setzt sich im Quellschachte, oberhalb des Wasserniveaus, eine durch Schwefel gelb getönte, teilweise kristallinische Kruste ab. Sie enthält in wechselnden Mengen freien Schwefel und freie Schwefelsäure v. Treadwell's Analyse pag. 41. Zu bemerken ist noch, dass in dieser Kruste eben so wenig wie beim Thermalwasser selbst auch nur eine Spur von Barium nachzuweisen gelang. Dieses Sediment erwies sich inaktiv und ist schon von Prof. Gockel ein Schwefelabsatz als unwirksam befunden worden, der vor 10 Jahren der Quelle entnommen wurde.

Durch die Freundlichkeit von H. Dr. Zehnder (Baden) erhielt ich eine Partie Schlamm, welche anlässlich des Umbaues der Limmatquelle entnommen war. Im frischem Zustande war seine Strahlungsmenge = 0,024 Urankaliumsulfat-Einheiten. Bei der chemischen Behandlung blieb fast die ganze Aktivität in dem in conc. Salzsäure unlöslichen Teil. Doch schon nach 10 Tagen war bei den einzelnen Präparaten jede aktive Eigenschaft verschwunden. Da dieser Schlamm kein einheitliches Sediment, sondern mehr ein durch die Quellenthätigkeit gebildetes Zersetzungsprodukt des dortigen Keupers ist, scheint dieser selbst nur induziert und die radioaktive Substanz aus tieferen Schichten zu stammen. Wahrscheinlich gehören diese der gleichen Formation worin sich das Quellwasser auch mit den anderen mineralischen Bestandteilen anreichert, nämlich dem Muschelkalk. Letzterer liegt aber in Baden direkt nicht frei und durch die Quellspalten wird man schwerlich bis auf ihn gelangen; wünschenswert wäre es das Ganggestein der Quellen auf seine Radioaktivität zu untersuchen!

Spezielle Gasanalytische Untersuchung.

Argondarstellung.

Nachdem die Messungen am Badener Gas gezeigt hatten, dass nach Absorption der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs, der Rest des nunmehr aus Stickstoff + Argon bestehenden Quellgases nicht schwächer aktiv war als das ursprüngliche Gemisch, sondern vielmehr ein relatives Ansteigen des Zerstreuungsvermögens eintrat, erwies es sich als notwendig auch den Stickstoff zu entfernen und dadurch den Träger der Radioaktivität zu isolieren.

Bei den meisten von anderen Autoren untersuchten natürlichen Gasen, war eine hohe Radioaktivität mit einem ebenfalls starken Prozentgehalt an Stickstoff und dem Vorhandensein von Argon verbunden.

Der Apparat, welcher zur völligen Absorption des Stickstoffs angewandt wurde, soll im Folgenden beschrieben werden.

Das zu untersuchende Gas wurde in einem graduierten Gasometer G gesammelt, unter alleiniger Anwendung gasgestättigten Quellwassers, sowohl zum Einfüllen des Gases als zum Verdrängen bestimmter Volumen. Das Gas durchstrich nun die Woulff'schen Flaschen W' , W'' und W''' ; (siehe nächste Seite) diese waren mit Absorptionsflüssigkeiten beschickt, welche der Zusammensetzung des betr. Gases entsprachen z. B. Bleiacetat, Kalilauge, resp. alkalischem Pyrogallol etc. Weil in den Flaschen W' , W'' und W''' die eingeschlossene Luft erst durch Quellgas verdrängt werden musste, wurde das Luftquantum über den betreffenden Flüssigkeiten durch möglichstes Auffüllen auf ein Minimum reduziert. Nun gelangte das Gas durch eine Phosphorpentoxyd-Trockenröhre, der gewöhnlich noch eine Woulff'sche Flasche mit conc. Schwefelsäure vorgeschaltet war, in den Dreiweghahn D' und damit in das System $R' - V - R''$.

Zu bemerken ist, dass bei dem ganzen Apparat nur dickwandiger Saugschlauch zur Verwendung kam, in welchem die zu verbindenden Glasröhrenenden sich direkt be-

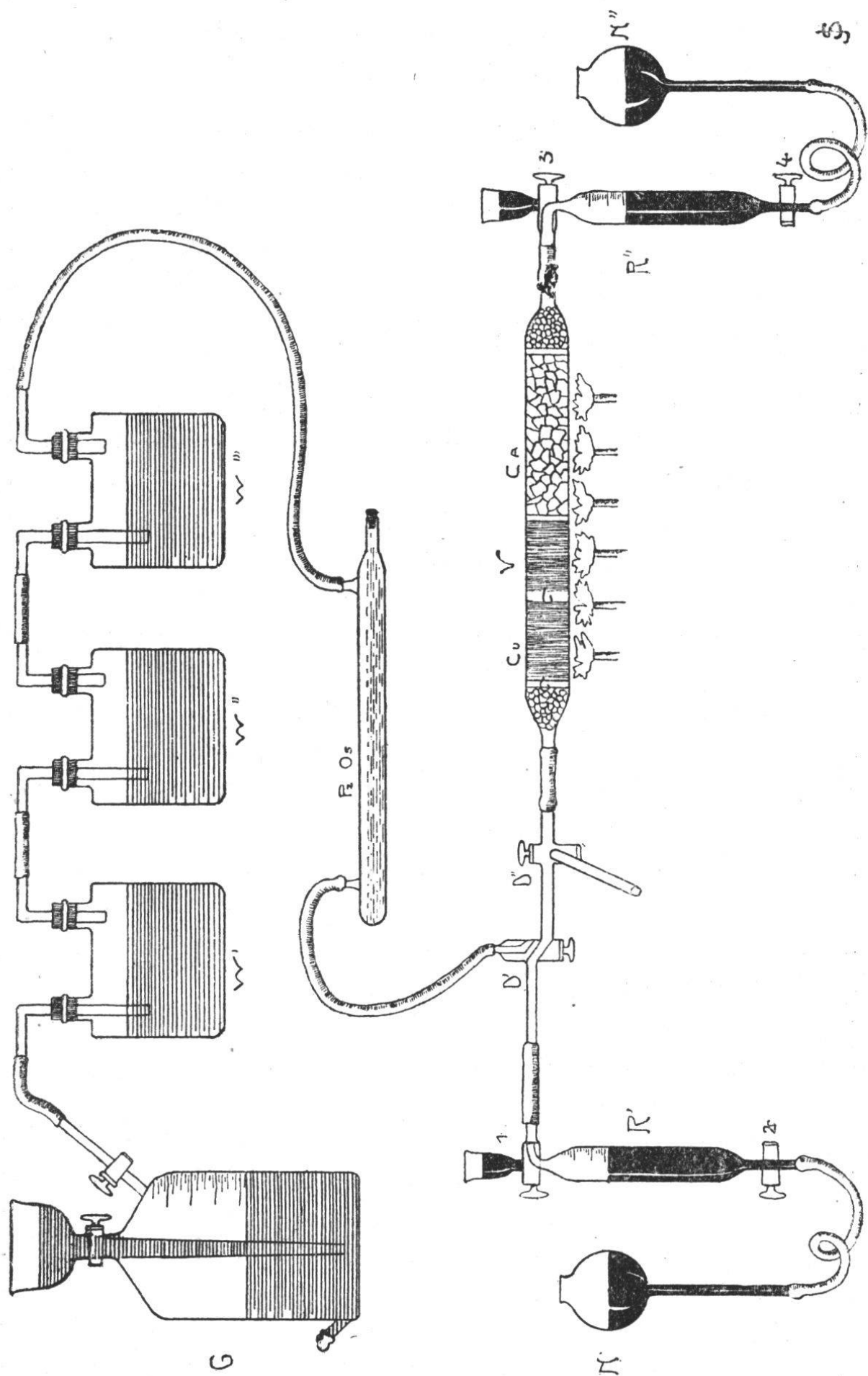


Fig. 8.

rührten und wobei zudem Drahtligaturen jedes Undichtwerden verhinderten. R' und R'' sind graduierte, gläserne Gasbüretten von je 120 cc Inhalt, welche oben Zweiweghähne (1,3) und unten einfache Glashähne (2,4) besitzen. Unter letzterem trägt jede Bürette einen 70 cm. langen Schlauch, welcher zu der zirka 130 cc. fassenden Niveaукugel N' resp. N'' führt. V ist eine Verbrennungsröhre aus böhmischem, besser jenenser Glase, an beiden Enden zur gleichen lichten Weite wie die übrigen Röhrenteile ausgezogen, nämlich 1,5 mm. Der weitere Teil V ist 65 cm. lang und zur guten Hälfte mit der unten beschriebenen Absorptionsmischung für Stickstoff gefüllt, er enthält ferner zwei frisch reduzierte Kupferspiralen und an beiden Enden je eine Schicht gut ausgeglühter Granaten. Diese dienen hauptsächlich dazu in den kühl zu haltenden Enden das Gas zu verdrängen und etwa eindringendes Quecksilber zurückzuhalten.

Was die Absorptionsmischung anbetrifft, so machte ich mannigfache Versuche mit Magnesium-Calciumoxyd Gemenge, Magnesium allein etc. und blieb schliesslich bei metallischem, elektrolytisch dargestelltem Calcium. Es hat den Vorteil, dass es sehr lange gebrauchsfähig bleibt, gleichmässig wirksam ist, Wasserstoff und Kohlensäurereste ebenfalls bindet und sich in kleinere Stücke zerschlagen, in den Röhren nicht bedeutend ausdehnt. Obgleich Calcium-hydrür schon bei 600° dissoziiert, liess sich seine Bildung nachweisen, durch die lebhaftete Zersetzung von Wasser. Mit einem von Maquenne-Moissan C.R.C XXXVII. 1903, p, 600 angegebenen Gemenge 10 gr. Mg, 50 gr. CaO, 2,5 gr. Na habe ich keine guten Erfahrungen gemacht, weil das zur Rotgluht erhitzte Natrium regelmässig die Verbrennungsröhre angriff. Für eiserne Rohre, welche ich nicht rechtzeitig erhalten konnte, mag sich indessen diese Mischung bewähren.

Soll nun der Apparat gefüllt werden, so hebt man zunächst N', welche Kugel reines Quecksilber enthält, und treibt dieses bis zum Dreiweghahn D', worauf man D' schliesst. Gleicherweise wird vermittelt N'' das Messgefäss R'' vollständig mit Quecksilber erfüllt und hierauf Hahn 3 geschlos-

sen. Jetzt wird mit einer Quecksilberluftpumpe durch D'' von D' bis 3, also D'' und V vollständig evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft; in einem an der Pumpe eingeschliffenen Spektralrohr, welches noch eine Phosphorpentoxyd-Kugel von dem System trennt, müssen Kathodenstrahlen erscheinen. Die Flammen unter V werden vorsichtig angezündet und ein durch die Wärme sich bildender Überdruck durch die Pumpe beseitigt. Indem wir N' langsam senken und D' entsprechend umdrehen, saugen wir aus G durch die Waschflaschen in schwachem Strome 100 cc. Gas, welche in R' als Stickstoffmischung anlangen, vermindert durch den Abgang der zurückgehaltenen Bestandteile. Wir schliessen alsdann D', drehen D'' so, dass nur die Quecksilberluftpumpe ausgeschaltet wird, öffnen dann rasch hintereinander D' und 3, indem wir direkte Verbindung herstellen über R' — 1 — D' — D'' — V — 3 — R''.

Sobald nun das Calcium in der Absorptionsröhre V, welche durch einen kleinen Verbrennungsofen (13-Brenner) in geeigneter Weise erhitzt wird, sowie auch die Cu-Spiralen, die Rotglut erreicht haben, hebt man N', senkt anderseits N'' entsprechend und saugt so das Stickstoffhaltige Gas über V hinweg in R''. Von hier wird es umgekehrt, durch Heben von N'' und Senken von N' nach R' zurückgebracht.

Man wird bald die regelmässige Verringerung des Gases an den Skalenteilen von R' und R'' erkennen. Von Zeit zu Zeit soll das Gas rasch durch das System gedrängt werden. Das geschieht, indem man z. B. Hahn 1 schliesst, N' bis zu dessen Niveau hebt und N'' anderseits senkt. Öffnet man nun 1, so wird das Gas sehr rasch nach R'' zurückbefördert. Die dadurch bedingte Vermischung bewirkt eine bessere Absorption. Die Hähne 2 und 4 dienen dazu den Druck genauer zu regeln, falls man durch zu tiefes Senken oder zu hohes Heben der Niveaueugeln N' und N'' Verluste an Quecksilber oder Gas hervorrufen könnte. Das Gas soll natürlich nie tiefer als bis zum unteren Bürettenhahn angesogen werden.

Hat nun das Calcium das Stickstoffgemisch bis auf wenige Kubikzentimeter absorbiert, so treibt man alles Gas,

nach R'' und lässt aus R' Quecksilber bis D' steigen. Sobald D' geschlossen ist, senkt man Niveaukugel N' und saugt, nachdem D' entsprechend gedreht ist, neue 100 cc. aus dem Gasometer G ab, stellt dann wieder Verbindung nach R'' her und setzt die Gasabsorption wie oben angegeben fort.

Am sorgfältigsten ist darauf zu achten, dass kein starker Überdruck herrscht, weil die Verbrennungsröhre V durch Aufblähungen bei der Rotglut sehr leicht undicht wird und dabei die ganze Bestimmung verloren geht. Ein zweiter Fehler stellt sich leicht ein, wenn man mit dem Erhitzen schon während dem Evakuieren sehr hoch geht. Die Röhre V fällt alsdann zusammen und verstopft so dem Gasgemisch den Durchgang. Trotzdem die Absorptionsröhre oft noch mit einem feinmaschigen Eisendrahtnetz umgeben war, konnte dieselbe doch selten für mehrere Messungen benutzt werden. Ist man aus diesen oder ähnlichen Gründen gezwungen die Röhre V durch eine andere zu ersetzen, so schliesst man D'' und 3, evakuiert die neue Röhre V durch passende Stellung von D'' mittelst der Quecksilberluftpumpe und fährt nach Ausschluss der Pumpe mit der Absorption fort. Das in der ersten Röhre V zurückgehaltene Gasgemisch aber treibt man am Besten durch Kohlensäure aus und fängt es über Kalilauge auf, von wo es wieder nach R'' getrieben wird. Ganz ebenso verfährt man, um nach 2-3 Stunden Hin- und Herbewegens, wenn nichts mehr absorbiert wird, alles Gas quantitativ in einer der beiden Messbüretten aufzufangen.

So fand ich nach vielen Probeversuchen folgende Resultate:

Bestimmung 1.

Menge des angewandten Quellgases drei Liter. Menge des Gasrestes, frei von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, 2095 ccm. (Berechnet nach der Analyse, verbleiben 2096 ccm.). Menge des von Stickstoff befreiten Gases, welches nicht weiter absorbierbar zurückblieb, in der Hauptsache Argon, 36.9 ccm.

Berechnet man das Volumen des Argons in Prozenten, bezogen auf den absorbierten Stickstoff, so ergibt sich

$$2095 : 36.9 = 100 : X_1$$

$$X_1 = 1.76 \%$$

Berechnet man aber die Menge des Argons für das im Ganzen angewandte Quellgas, so findet man

$$3000 : 36.9 = 100 : X_2$$

$$X_2 = 1.23 \% \text{ Argon.}$$

Bestimmung 2.

Angewandt	2500 ccm.
Stickstoffgemisch	1746 ccm.
Unabsorbierbarer Gasrest	31.5 ccm.

Berechnet man die Volumprocente des Argons bezogen auf die Menge des vorhandenen Stickstoffs

$$1746 : 31.5 = 100 : X_1$$

so findet man $X_1 = 1.80 \% \text{ Argon.}$

Berechnet auf Quellgas

$$2500 : 31.5 = 100 : X_2 \quad \text{so ergibt sich}$$

$$X_2 = 1.26 \text{ Vol. } \% \text{ Argon.}$$

Bestimmung 3.

Angewandt	3000 ccm.
Ursprüngliches Stickstoffgemisch	2100 ccm.
Unabsorbierbarer Gasrest	34.7 ccm.

Daraus berechnen sich die Volumenprocente des Argons, bezogen auf die Menge des vorhandenen Stickstoffs

$$2100 : 34.7 = 100 : X_1$$

$$X_1 = 1.65 \% \text{ Argon.}$$

Berechnet auf die angewandte Menge Quellgas

$$3000 : 34.7 = 100 : X_2$$

$$X_2 = 1.15 \text{ Vol. } \% \text{ Argon.}$$

Mittel von X_2 aus allen drei Bestimmungen

$$1.20 \text{ Vol. } \% \text{ Argon.}$$

Dass der unabsorbierbare Gasrest aber wirklich **Argon** *enthält*, wurde in folgender Weise spektralanalytisch festgestellt.

Ein Spektralrohr mit Quarzfenster konnte durch einen Schliff auf der Quecksilberluftpumpe aufgesetzt werden; eingeschaltet wurde noch eine kleine Kugel mit Phosphor-pentoxyd.

Zur Füllung der Spektralröhre wurde bei Messungen der Lage der Linien direkt aus dem betreffenden Gasreservoir Argon ausgepumpt oder bei qualitativen schon während des Absorbierens öfters Proben abgesaugt, zur Kontrolle der fortschreitenden Gasreinigung. Immer aber wurde nach dem Erniedrigen des Druckes auf einige mm. noch 2-3 mal frisches Gas in die Spektralröhre gefüllt und erst nach erneutem Evakuieren das Spektrum beobachtet. Durch das mehrmalige Einströmenlassen von neuem Argon und darauffolgende Leerpumpen mussten die letzten Luftreste aus der Spektralröhre verdrängt werden. In einen Nebenschluss des Induktoriums war eine Funkenstrecke, sowie eine Leydenerflasche von 30 cm. Höhe eingeschaltet.

Das Spektrum, welches ich bei einem Drucke von 1 mm., resp. 3 mm. erhielt, unterschied sich von demjenigen der Vorversuche mit Argon, dargestellt aus Luft, nicht und war namentlich frei von Stickstoffbanden. Zum Zwecke der Vorübung war nämlich eine Menge von 14 Liter Luftstickstoff dargestellt und diese dann in verschiedenen Partien zu Argon aufgearbeitet worden. Die Linien, welche die Anwesenheit des Argons charakterisieren und sich bei jeder Einzelbestimmung in gleicher Weise einstellten, sind, in Wellenlängen $\mu\mu$ ausgedrückt, die folgenden:

λ 517 λ 450 λ 420

Nebst diesen Hauptlinien, erschienen noch im Spektrum

λ 707 λ 696 λ 574
 λ 564 λ 561 λ 559
 λ 545 λ 513 λ 510
 λ 500 λ 433

Zuweilen erschienen noch die Linien λ 656 und λ 486, welche das Vorhandensein von Wasserstoff verrieten. Dieser konnte schon von einer Absorption an den Elektroden

herrühren und liess sich bei weiteren Versuchen zurückdrängen. Auch die Einschaltung eines zweiten Phosphor-pentoxyd-Rohres trug zur Beseitigung einer Spur Wasserdampfes bei, welche bei der ersten Bestimmung durch die schwache Linie λ 617 nachzuweisen war und damit eine minimale Spur Sauerstoff bezeichnete ¹⁾.

Trotzdem diese Spektraluntersuchungen sehr häufig angestellt wurden, konnte, abgesehen von der Änderung des Gasdruckes, keine Veränderung des Spektrums wahrgenommen werden, und selbst nach wochenlangem Liegen der Röhre, als die Dichtigkeit des Verschlusses bereits nachliess, war noch keine Spur einer Heliumlinie zu erkennen.

Dass sich die Emanation chemisch wie das Argon verhalten hatte, bewies ferner die Prüfung der Zerstreuungsfähigkeit dieses Gasrestes. Zu diesem Zwecke wurden 20 ccm. des Argons direkt in den Messraum eingeführt. Dies geschah in der Weise, dass beide Gasbehälter R' und R'' mit der Glasglocke verbunden wurden. Enthielt R' das Gas, so war R'' vollständig mit Quecksilber erfüllt. Zuerst saugte ich 20 ccm. Luft aus der Glocke in R'' und liess gleich darauf durch Öffnen von R' ebensoviele ccm. Argon einströmen. So wurde ein Überdruck im Beobachtungsraum nach Möglichkeit vermieden.

Es ergaben nun 20 ccm. des Argons, 8 Tage nach der Fassung des Quellgases aus der Verenaquelle 105 Volt Zerstreuungszunahme pro Stunde, oder pro Liter und 15 Minuten

1312.5 Volt.

Die zur Darstellung des Argons angewandte Menge von 3 Liter Quellgas, ergab aber zu derselben Zeit pro Stunde 75.6 Volt, oder pro Liter und 15 Minuten

6.3 Volt.

¹⁾ H. Prof. Bistrzycki hatte die Güte mich darauf aufmerksam zu machen, dass mein Argon Kohlenmonoxyd enthalten könnte. Im Spektrum konnte ich es jedoch nicht nachweisen. Vergl. Rose-Finkener, Analytische Chemie, II. Bd. S. 918.

Demnach ergibt das gesamte Argon von 35.8 ccm. einen Abfall von 47 Volt in 15 Minuten und es verhält sich dessen Aktivität zu jener des Ausgangsmaterials von 3 Liter Quellgas

wie 248 zu 1

oder relativ gerechnet: Ausgangsmaterial und Argon pro Liter und 15 Minuten, wie 1312.5 zu 6.3, also wie
208.3 : 1.