

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Zeitschrift für Elektrochemie

Die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden - Vortrag
gehalten vor der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1905

Engler, Carl

Halle a.S., 1905

[urn:nbn:de:bsz:31-266561](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266561)

DIE RADIOAKTIVITÄT
DER
THERMALQUELLEN VON BADEN-BADEN.

VORTRAG
GEHALTEN VOR DER DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT
1905.

VON
Geh. Rath C. ENGLER-KARLSRUHE.





Bib. R. 8, Nr. 3494

Separatabdruck

aus

Zeitschrift für Elektrochemie.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



K

98 B 83704



ÜBER DIE RADIOAKTIVITÄT DER THERMALQUELLEN VON BADEN-BADEN.

Von Prof. Dr. C. Engler.

Die Thermalquellen von Baden-Baden entspringen einem auf dem rechten Ufer des Oosbaches gelegenen Bergabhang, der auf seiner ersten Terrasse das noch bewohnte Grossherzogliche Schloss trägt. Eine grosse Zahl von Stollen führt in diesen Bergabhang in Strecken bis über 50 m mit schwacher Steigung hinein zu den einzelnen Quellen, wobei man wiederholt Resten römischer Bauten begegnet. Das Gestein gehört dem unteren Rotliegenden an und besteht in der Hauptsache aus Tonschiefer mit einzelnen Tonbänken und Arkosesandstein, Verwitterungsprodukten granitischer Massen; in der Richtung gegen das Schloss steht quarzreicher Granit an, das häufig beobachtete Muttergestein radioaktiver Quellen. Ganze Halden eines aus den Thermalwassern an der Luft ausgeschiedenen Sinters sind einzelnen Quellmündungen vorge-lagert.

Von neun dieser Quellwasser liegen vortreffliche Analysen Bunsens vor¹⁾; auch von dem Quellschlamm, der sich in den Leitungen und Sammelbehältern absetzt, existieren einige Analysen, bei denen jedoch, da sie aus früheren Jahren stammen, die Feststellung der An- und Abwesenheit gewisser, für die Radioaktivität besonders wichtiger accessorischer Bestandteile selbstverständlich noch fehlt.

Die Untersuchung der Thermalwasser auf Radioaktivität und auf radioaktive Stoffe, sowie auch die Untersuchung des Quellschlammes, erfolgten in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Sieveking, Assistent des Karlsruher physikalischen Institutes. Dieselbe erstreckte sich auf die Feststellung der relativen und teilweise auch der absoluten Stärke der Aktivität, sowie auf ihre chemische Natur durch Bestimmung der Abklingungskurve der induzierten Aktivität, welche letztere Messungen Herr Sieveking allein durchgeführt hat.

Untersuchung des Wassers. Zur Feststellung des Grades der Aktivität wurde die zuerst von J. J. Thomson beschriebene, bald darauf auch von Himstedt bei seinen eingehenden Untersuchungen terrestrischer Wasser angewendete Zirkulationsmethode benutzt. Durch 1 oder 2, bei stark aktivem Wasser $\frac{1}{2}$ Liter des in vollgefüllter Glasflasche befindlichen Wassers wurde mittels eines Fuessschen Gummigebläses Luft in kräftigem Strom bis zur Erzielung des Gleichgewichts hindurchgeleitet, in Vorlagen getrocknet, unter einer nach den Angaben von Elster und Geitel²⁾ angefertigten Glocke von

$8\frac{1}{2}$ Liter Inhalt aufgesammelt und hier die durch die Emanation bewirkte Leitfähigkeit der Luft in üblicher Weise mittels eines von Günther & Tegetmeyer bezogenen Elektroskopes nach Exner bestimmt. Die abgelesenen Werte erfuhren eine Korrektur nach oben durch die in dem Wasser restierende Emanation, nach unten durch Abzug der nach gewöhnlicher Methode ermittelten induzierten Aktivität¹⁾. Zur Erleichterung des Vergleichs mit anderen Versuchsergebnissen wurden die direkt bestimmten Spannungsverluste auf elektrostatische Einheiten reduziert, dabei aber nach dem Vorgang Maches behufs Erlangung bequemer Zahlenwerte der tausendfache Betrag eingesetzt. Die Ergebnisse für die beiden aktivsten Quellen von Baden-Baden sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Quelle	Angewandte Wassermenge in Litern	Voltabfall pro 1 Std. und 1 Liter		E. S. E. $\cdot 10^6$
		beobachtet	abzüglich der induzierten Aktivität	
Büttquelle . . .	0,5	6840	5760	64
Murquelle . . .	1	2000	1660	19

Wie eine grössere Zahl schon seit längerer Zeit durchgeführter Kontrollbestimmungen, namentlich mit der Büttquelle, ergeben hat, ist die Radioaktivität der einzelnen Quellen nicht konstant, für die Büttquelle z. B. bei schwachem Zulauf erheblich höher als bei starkem.

Die Natur der Radioaktivität wurde durch Feststellung der Abklingungskurve ermittelt, wobei die aus etwa 12 Litern Wasser der Büttquelle im Zirkulationswege entwickelte Emanation in ein 200 Liter fassendes Blechgefäss geleitet und die daraus entwickelte induzierte Aktivität auf einen Bleidraht niedergeschlagen wurde, welcher einige Stunden lang auf einem konstanten Potential von -2100 Volt gehalten war. Die erzielten Resultate lassen die Emanation als solche von Radium erkennen; dies zeigt die folgende Fig. 231.

Auch die beobachtete Abklingung der Emanation nach rund vier Tagen auf die Hälfte bestätigt den vorstehenden Befund.

Wiederholte Versuche, bei welchen behufs völliger Entfernung der Emanation 12 Stunden lang Luft in starkem Strom durch das Wasser der Büttquelle gesaugt oder dasselbe wiederholt ausgekocht worden war, ergaben gegenüber den mit destilliertem Wasser jeweils ausgeführten Parallelversuchen stets eine nicht entfernbare minimale Restaktivität, die wir als permanente

1) Zusammengestellt in Raspe, „Heilquellen-Analysen“ (Dresden bei W. Bänsch, 1885), S. 37/38.

2) Physik. Zeitschr. 5, 321 (1904).

1) In den beobachteten Werten ist schon der Zuschlag der Restaktivität des Wassers mit dem Koeffizienten 0,3 enthalten.

Aktivität bezeichnen möchten, und welche erkennen lässt, dass dieses Wasser ganz kleine Mengen eines radioaktiven Salzes als solches gelöst enthält.

Neuer Apparat zur Bestimmung der Radioaktivität der Quellwasser. Bei dem Umstände, dass wir die Absicht haben, eine weitere grosse Zahl von Heilquellen des Grossherzogtums Baden auf die Radioaktivität ihres Wassers zu prüfen, und es mit grossen Umständen und Schwierigkeiten verbunden wäre, den oben erwähnten Zirkulationsapparat an Ort und Stelle aufzustellen, während andererseits das rasche Abklingen und Verschwinden der Aktivität einen Bezug des Wassers per Post oder Bahn für genauere Bestimmungen ausschliesst, und da ferner die vielfach möglichen und beliebten Variationen in der Durchführung der Versuche einen Vergleich der Resultate verschiedener Experimentatoren sehr unsicher machen, wurde versucht, einen anderen, rascher, bequemer und sicherer nach gleichmässigen Normen zu handhabenden Apparat für die Bestimmung der Aktivität der Mineralwasser zuzuschaffen.

Die neue Methode der Aktivitätsbestimmung beruht auf dem Prinzip, eine bestimmte Wassermenge in verschlossenem Behälter mit Luft kurze Zeit zu schütteln, wobei sehr rasch der Gleichgewichtszustand zwischen dem Emanationsgehalt der Luft und dem des Wassers hergestellt ist, alsdann durch Einsenken des Zerstreuungskörpers eines ausserhalb aufgestellten Elektroskopes die Leitfähigkeit der mit dem Wasser geschüttelten Luft in der üblichen Weise festzustellen und daraus die Radioaktivität, ausgedrückt in Voltverlust pro Stunde und Liter, zu berechnen. Beifolgende Zeichnung verdeutlicht diesen sehr einfachen Apparat, welcher aus einer 22 cm weiten, 26 cm hohen Kanne *A* aus Weissblech, besser Messingblech (Fig. 232) von 10 Liter Gesamtinhalt mit 6 cm weitem und 13 cm hohem Hals *B* besteht¹⁾. Ueber dem Boden des Gefässes befindet sich ein Tubulus *a* mit Hahn zum Ablassen des Wassers. Das

Elektroskop *b* sitzt auf dem Flaschenabsatz auf einem aufgelöteten Zapfen und kann so leicht abgelesen und nach Wunsch gewechselt werden, während der Leitungsdraht des Zerstreuungszylinders *c* in das Elektroskop so eingesetzt wird, dass der Zylinder in das Zentrum der Blechkanne hineinreicht.

Der vorstehend beschriebene Apparat ist so eingerichtet, dass dabei das Exnersche Elektroskop in der Günther-Tegetmeyerschen Form für die Elster und Geitel'sche Apparatur ohne weiteres aufgesetzt werden kann; man muss nur den Leitungsdraht zum Zerstreuungszylinder ent-

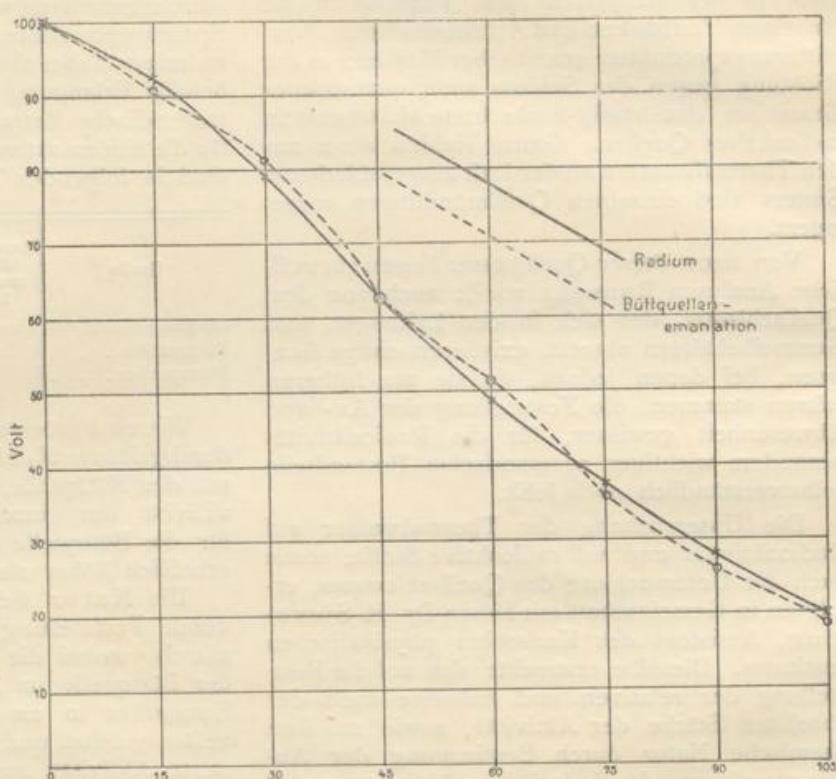


Fig. 231.

sprechend gestalten, kann ihn auch an der freien Stelle noch durch einen aufgelegten Mantel aus Drahtnetz schützen.

Bei Neuanschaffung eines solchen Apparates empfiehlt sich dagegen die umstehende Form (Fig. 233)¹⁾. Die ebenfalls 22 cm weite, 26 cm hohe Messing-Blechkanne *A* hat oben einen 3 cm hohen konischen Abschluss, in dem der 6 cm weite, 1,6 cm hohe Hals sitzt. Ueber den letzteren greift ein massiv gehaltener Deckel *d*, der zugleich den Fuss des aufgesetzten Elektroskopes *E* bildet; die Aluminiumblättchen des

1) Obige Dimensionen entsprechen, um den Raum des Zerstreuungszylinders zu kompensieren, etwas mehr als 10 Liter Inhalt.

1) Die Fertigung dieses Apparates hat die Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig übernommen. Sie liefert denselben mit geachtetem Elektroskop und festgestellter Gesamtkapazität.

letzteren hängen oben bei *b* in der Bernsteinisolierung. Ein Bajonettverschluss bei *a* ermöglicht die Abnahme des Zerstreungszylinders *c*, so dass das abgenommene Elektroskop bei abgehängtem Zylinder bequem nebenan gestellt werden kann.

Die Arbeit mit diesem Apparate ist im wesentlichen dieselbe wie mit dem erstbeschriebenen; er ist aber bequemer zu handhaben und gibt infolge kürzerer Strecke des freiliegenden Leitungsdrabtes (wenig über 2 cm) etwas geringere Normalverluste.

In etwas abgeänderter Form kann der Apparat auch zur Bestimmung der Radioaktivität fester Stoffe an Stelle des Elster-Geitelschen Blechtopfes verwendet werden. Das Elektroskop sitzt mittels des gleichen Deckels wie oben auf einem etwa 15 cm weiten und ebenso hohen, unten offenen Blechtopf, in dessen abnehmbarem,

wird, gibt letzterem die Ladung und beobachtet die Entladung in Zeitintervallen, die sich nach der Geschwindigkeit des Zusammensinkens der Blättchen richten. Die erste Messung wird sofort — ohne wiederholt zu schütteln — ein- oder zweimal kontrolliert. Der nötige Zuschlag für die in dem Restwasser noch gelöst gebliebene Emanation kann auf Grund des von von Traubenberg bestimmten und von H. Mache¹⁾ im wesentlichen bestätigten Absorptionskoeffizienten von etwa 0,33 (bei Zimmertemperatur für je 1 Vol. Wasser und Luft) berechnet werden, oder aber man kann auch das Restwasser durch Hahn *a* in eine zweite Blechkanne ablassen und darin in gleicher Weise die Restaktivität ihrer Hauptmenge nach bestimmen, um sie der erstbestimmten zuzuzählen, wodurch zugleich eine Kontrolle dafür gegeben ist, ob bei erstmaliger Messung genügendes Gleichge-

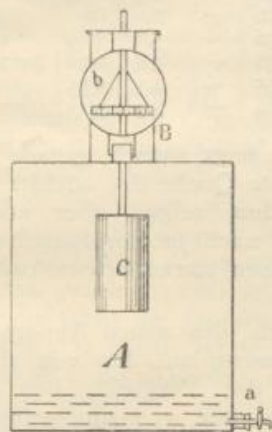


Fig. 232.

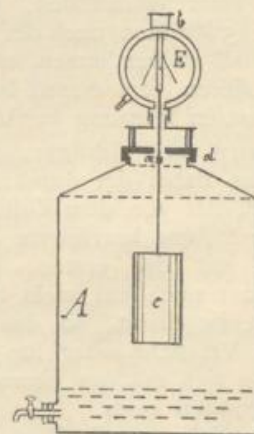
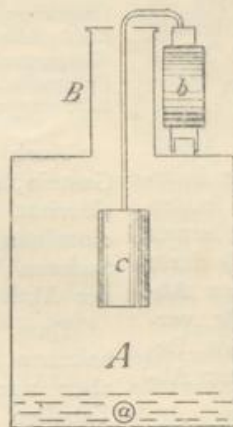


Fig. 233.

an den Rändern aufgebordeten Boden die zu prüfende Substanz ausgebreitet und über welchen der Topf dann gestülpt wird.

Bei Ausführung eines Versuches bestimmt man zuerst in üblicher Weise den Normalverlust, den der mit der Normalmenge destillierten inaktiven Wassers beschickte und damit kurz geschüttelte Apparat ergibt, um denselben später von dem gefundenen Gesamtspannungsverlust in Abzug zu bringen, worauf das in einer mit Messmarken zu $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und ganzen Litern versehenen schlanken Glasflasche befindliche und auf gewöhnliche Zimmertemperatur gebrachte Wasser in der für jeden Versuch beliebigen Menge in die Blechkanne hinübergedrückt, die Kanne mittels Stopfens verschlossen und kurze Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ Minute, nicht allzu kräftig geschüttelt wird. Nach noch kürzerem Stehen setzt man das Elektroskop mit dem einzusenken den Zerstreungszylinder auf und deckt die Kanne mit aufgelegtem Deckel vorsichtig so ab, dass der Leitungsdraht des Elektroskops nicht berührt

wicht hergestellt war. Derselbe Hahn *a* kann auch dazu benutzt werden, um bei gas-, namentlich kohlesäurereichen Wassern eine dem durch Schütteln entstehenden Ueberdruck entsprechende Menge Wassers vor dem Lüften des Flaschenstopfens abzudrücken und den Druck innen und aussen auszugleichen. Bei genauen Bestimmungen kann auch noch das durch den eingesenkten Zerstreungszylinder verdrängte emanationshaltige Gasvolumen bei der Korrektur mit in Rechnung gezogen werden.

Für schwach aktive Wasser empfiehlt sich die Anwendung von 2 Litern desselben, statt 1 Liter, für stark aktive dagegen von nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Liter, weil es sich mit Rücksicht auf genaue Ablesung nicht empfiehlt, mit höheren Werten als 3000 bis 4000 Voltabfall pro Stunde zu operieren. Für die Korrektur kommt natürlich die geringere Wassermenge in Rechnung.

1) Monatshefte f. Chemie 26 (1905), 620.

Will man übrigens mit immer derselben Wassermenge arbeiten, so kann man auch $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Liter des zu untersuchenden Wassers mit destilliertem Wasser immer auf 1 Liter auffüllen. Nach unseren dahingehenden Kontrollversuchen ergibt dieses Verfahren genügend übereinstimmende Resultate. Auch für sehr kohlenensäurereiche Wasser ist die Auffüllung zu empfehlen.

In allen den Fällen, bei denen es sich nur um Vergleichsresultate handelt, kann man bei richtiger rascher, nur wenige Minuten in Anspruch nehmender Arbeit die direkt bestimmten Voltabfälle als Resultate zur Beurteilung der Aktivität benutzen; für genauere Bestimmungen wird in üblicher Weise¹⁾ die Korrektur für induzierte Aktivität vorgenommen. Es genügt dabei aber auch, sofort nach der letzten Ablesung die Kanne zur Verdrängung der Luft mit inaktivem Wasser vollzufüllen, wieder rasch zu entleeren, 15 Minuten nach der letzten Ablesung den Voltabfall zu bestimmen und auf die Zeit 0 zu extrapolieren, um diesen berechneten Wert von der letzten Messung in Abzug zu bringen.

Man wird bei richtiger, prompter Arbeit finden, dass dabei der durch Abzug der induzierten Aktivität von dem Voltabfall der letzten Messung erhaltene korrigierte Wert fast immer annähernd mit der ersten, durch induzierte Aktivität fast noch gar nicht beeinflussten Ablesung übereinstimmt, so dass man für vergleichende Versuche oder für annähernde Bestimmungen sich mit der einmaligen ersten Ablesung begnügen kann.

Für alle Fälle empfiehlt es sich, neben dem Voltabfall pro Stunde und Liter jeweils auch die entsprechenden Angaben über die Stromintensität in elektrostatischen Einheiten, oder besser, nach H. Mache's Vorschlag, in dem tausendfachen Betrage ($i \cdot 10^3$) zu machen, wozu natürlich die Kapazität des Apparates bekannt sein oder bestimmt werden muss.

Da der Apparat nur einen kleinen Raum einnimmt (er lässt sich in einem 43 cm langen, 25 cm hohen und ebenso breiten Holzkasten mit allen nötigen Hilfsapparaten unterbringen), kann er leicht an Ort und Stelle auch in abgelegene Gegenden gebracht werden, auch ist es möglich, an einem Tage sechs und mehr Quellen zu untersuchen, man muss nur, namentlich bei stark aktiven Wassern, eine oder mehrere Reservekannen zur Verfügung haben, um den mit induzierter Aktivität infizierten Kannen Zeit zum Abklingen zu lassen.

Mittels des vorstehend beschriebenen Apparates wurden neuerdings in Gemeinschaft mit Herrn Sieveking die Thermalquellen von Baden-

Baden und Badenweiler, neuerdings auch die von Karlsbad, Gastein, sowie die Eisensäuerlinge des Knibisgebietes im Schwarzwald an Ort und Stelle untersucht¹⁾. Dabei kam zumeist $\frac{1}{2}$ Liter Wasser zur Anwendung, nur ausnahmsweise 1 Liter. Die Kapazität des Elektroskopes betrug mit eingesenktem Zerstreungszylinder 13,6, der Normalverlust gewöhnlich zwischen 20 und 30 Volt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt²⁾.

Quelle	Wasser			Schlamm	
	Voltabfall pro 1 Std. und 1 Liter	Korrigiert	E. S. E. $i \cdot 10^3$	Temp. in Grad	
Büttquelle ³⁾ . . .	6900	6500	82	23,5	schwach aktiv
Murquelle . . .	2020	1920	24	59	200
Freibadquelle . . .	782	—	9,9	60,5	2500
Friedrichsquelle . . .	528	—	6,7	67,8	1000 — 1500
Ursprungquelle . . .	466	—	6,0	62	3000
Kühlquelle . . .	456	—	5,8	52,9	1000
Klosterquelle . . .	456	—	5,8	62,2	4000 — 5000
Fettquelle . . .	355	—	4,5	63,5	100
Kirchenquelle . . .	264	—	3,3	56,3	600 — 800

Auch in Baden zeigt sonach, gerade wie in Gastein, die kälteste Quelle die höchste Radioaktivität. Ausserdem zeigen aber auch die einzelnen Quellen nach meteorologischen und anderen Verhältnissen starke Schwankungen in der Aktivität³⁾.

Dass die mittels des neuen Apparates erhaltenen Aktivitätswerte mit den von anderen, aber auch, wie der Vergleich der beiden Tabellen zeigt, mit den von uns selbst nach der Zirkulationsmethode erhaltenen Resultaten

1) Die Thermalquelle von Badenweiler, teilweise auch die Eisensäuerlinge des Knibisgebietes erwiesen sich als stark radioaktiv.

2) In den korrigierten Werten ist die induzierte Aktivität in Abzug gebracht, dem abgelesenen Voltabfall sind für 1 Liter des Versuchswassers je 3% für die Restaktivität dieses Wassers hinzugezählt. Für die sieben schwächeren Quellen ist die erste Ablesung des Voltabfalls eingesetzt (also ohne Abzug der induzierten Aktivität) und 3% pro Liter Restwassers zugezählt.

3) Eine neuerdings bei geringem Wasserzulauf ausgeführte Bestimmung ergab für die Büttquelle $i \cdot 10^3 = 109$, für die Murquelle = 27; mit zunehmender Wasserarmut scheint die Aktivität zu steigen, da früher, bei starkem Zulauf, weniger gefunden wurde. So ergab z. B. auch die Friedrichsquelle (Hauptstollen) zu anderer Zeit nur 3,7, und ähnlich variierten andere Quellen des Badener Thermalgebietes. Dabei dürfte gemäss einer brieflich geäußerten Ansicht Herrn H. Mache's über die ebenfalls stark schwankenden Marienbader Quellen das Eindringen von Tagewasser die Hauptrolle spielen, vielleicht auch die Vermischung mit dem Wasser benachbarter Quellen. Die obigen Resultate entsprechen ausserdem auch nicht den definitiven Höchstwerten, da es in vielen Fällen nicht möglich war, in den heissen, dampferfüllten Stollen bis zum ersten Quellenaustritt vorzudringen. Gelegentlich der nächsten Reinigung und Lüftung der Stollen sollen Wasserproben am Quellaustritt entnommen und untersucht werden.

1) Siehe z. B. Mache, Monatshefte f. Chemie 25 (1904) 352; 26 (1905) 599.

nicht genau übereinstimmen, ja zum Teil nicht unerheblich voneinander abweichen, ist für denjenigen, welcher beide Methoden genauer kennt, selbstverständlich. Ob dabei der Fehler mehr auf Kosten der einen oder der anderen Methode zu setzen ist, lassen wir vorerst dahingestellt, behalten uns aber vor, darüber noch eingehendere Feststellungen zu machen. Dass die Zahl der Fehlerquellen bei dem Zirkulationsverfahren eine grössere ist, liegt bei der komplizierten Apparatur, der reichlichen Verwendung von Kautschuk und auch der viel längeren Versuchszeit auf der Hand. Auch das Verhältnis zu der neuerdings besonders von Henrich bei Untersuchung der Wiesbadener Quellen benutzten Methode des Auskochens der Emanation muss noch festgestellt werden.

Der Schlamm der Badener Quellen enthält, wie schon Elster und Geitel für den Schlamm der Ursprungquelle nachgewiesen haben, die radioaktiven Stoffe in erheblich angereicherter Menge. Wie sehr jedoch die Radioaktivität der verschiedenen Schlammarten quantitativ verschieden ist, zeigt die vorstehende Zusammenstellung. Auch schon ihr äusseres Aussehen ist sehr verschieden: von hell gelblichbraun bis braunschwarz, was, wie wir uns durch direkte Analyse überzeugt haben, auf dem verschiedenen Gehalt an Mangansuperoxyd beruht. Dunkler, mangansuperoxydreicher Schlamm findet sich nur in nicht zu grosser Entfernung vom Quellaustritt, je weiter entfernt, desto heller, manganärmer und kalkreicher, aber auch weniger aktiv wird derselbe. Einzelne Quellen, wie z. B. die Friedrichsquelle, setzen überhaupt keinen dunklen Schlamm ab, letzterer enthält dann das Mangan in Form von Karbonat. Aber auch hier ist der Schlamm in der Nähe des Quellaustrittes radioaktiver als der entferntere. Der in den etwas ferneren Leitungen und Behältern des Friedrichsbades abgesetzte Sinter ist fast inaktiv, wie auch schon Elster und Geitel konstatiert haben.

Gelegentlich einer im November letzten Jahres vorgenommenen Reinigung der Quell-Leitungen, Klär- und Sammelbehälter, hatten wir Gelegenheit, grössere Mengen des Schlammes verschiedener Quellen zu sammeln. Dankbar erinnern wir uns dabei der wertvollen Unterstützung, deren sich alle unsere Arbeiten durch das Grossherzogl. Ministerium des Innern, in dessen Auftrag die Untersuchung erfolgte, und durch die Behörden der Badeanstalten stets zu erfreuen hatten, sowie auch der immer bereitwilligen Hilfe des Maschinenmeisters des Friedrichsbades, Herrn Leitz.

Die chemische Untersuchung des Schlammes wurde in Gemeinschaft mit Herrn F. A. Weber in Angriff genommen und ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen; sie be-

zweckt, neben der Ermittlung der Zusammensetzung im allgemeinen, mögliche Isolierung und Identifizierung der in dem Schlamm angereicherten radioaktiven Stoffe. Wir schlossen uns dabei zunächst der schon von Elster und Geitel bei Untersuchung einer kleinen Menge Ursprungschlamm befolgten Methode an, bei deren Durchführung wir uns der äusserst wertvollen persönlichen Ratschläge dieser beiden Forscher, sowie auch derjenigen des Herrn Prof. Giesel zu erfreuen hatten, wofür wir an dieser Stelle unserm lebhaften Danke gern Ausdruck verleihen.

In der Folge wurde es notwendig, da wir mit grösseren Mengen zu operieren hatten, einige nicht unerhebliche Abänderungen hinsichtlich der Verarbeitungsweise des Schlammes zu treffen.

Indem wir uns vorbehalten, über den weiteren Verlauf dieser Untersuchung später noch nähere Mitteilungen zu machen, sei vorerst nur bemerkt, dass es uns trotz sorgfältigsten Suchens nicht gelungen ist, die Anwesenheit von Thor in einem der Badener Quellenschlamm (Ursprung-, Friedrichs- und Klosterquelle) nachzuweisen.

Wir glaubten um so eher, die vermeintliche Muttersubstanz der Thoremation auffinden zu müssen, als bekanntlich Elster und Geitel¹⁾ diese Emanation durch das Abklingen der induzierten Aktivität in dem Schlamm der Ursprungquelle bereits nachgewiesen haben.

Nach einigen erfolglosen Versuchen ist es uns schliesslich ebenfalls gelungen, aus dem salzsauren Auszug des Schlammes nach Abtrennung des Radiums einen stark aktiven Ammoniakniederschlag zu erhalten, dessen auf einem Bleidraht niedergeschlagene induzierte Aktivität, wie nebenstehendes Diagramm zeigt, eine mit der Thorcurve nahe übereinstimmende Abklingung ergab, und zwar mit dem für schwache Aktivität charakteristischen anfänglichen Ansteigen der Kurve (Fig. 234).

Für das Auftreten dieser Emanation ohne Thor bleibt nur die Erklärung übrig, entweder die Anwesenheit kleiner Mengen des von Hahn, Sackur u. a. beobachteten, auch im Thorianit enthaltenen stark aktiven Begleiters des Thors, in diesem Falle schon abgetrennt vom Thor, oder aber das Vorhandensein eines weiteren neuen Elementes anzunehmen. Mit der näheren experimentellen Prüfung dieser Frage ist Herr Weber zur Zeit beschäftigt.

Aber auch der sichere Nachweis der Anwesenheit von Radium im Badener Thermalchlamm ist uns jetzt gelungen. Schon Elster und Geitel²⁾ haben aus dem Verlauf der Abklingung der durch Ursprungschlamm induzierten Aktivität, sowie auch aus dem Verhalten eines

1) Physik. Zeitschr. 6, 67 (1905).

2) Physik. Zeitschr. 6, 68 (1905).

aus dem Schlamm gewonnen Baryumpräparates auf die Anwesenheit von Radium geschlossen, doch ist ihnen die Feststellung einer reinen Abklingungskurve wegen der geringen Menge des ihnen zur Verfügung gestandenen Materials nicht möglich gewesen. Wir haben deshalb die Untersuchung des Schlammes gerade in dieser Richtung wieder aufgenommen und können zunächst den Verlauf der Abklingung der durch Ursprungsschlamm induzierten Aktivität nach dem Befunde von Elster und Geitel im allgemeinen

Der Verlauf dieser Kurve stimmt befriedigend mit der Curieschen Radiumkurve überein, und wir erachten damit den Nachweis der Anwesenheit des Radiums für definitiv erbracht.

Durch Verarbeitung von 2 kg Ursprungsschlamm gelang es, 30 g eines Präparates von Radio-Baryumkarbonat darzustellen, das schon nach 14 Tagen die 60fache Aktivität des Ausgangsmaterials besass und zur Zeit noch nicht den Maximalwert erreicht zu haben scheint. Ein anderes kleines Präparat von 0,2 g ist

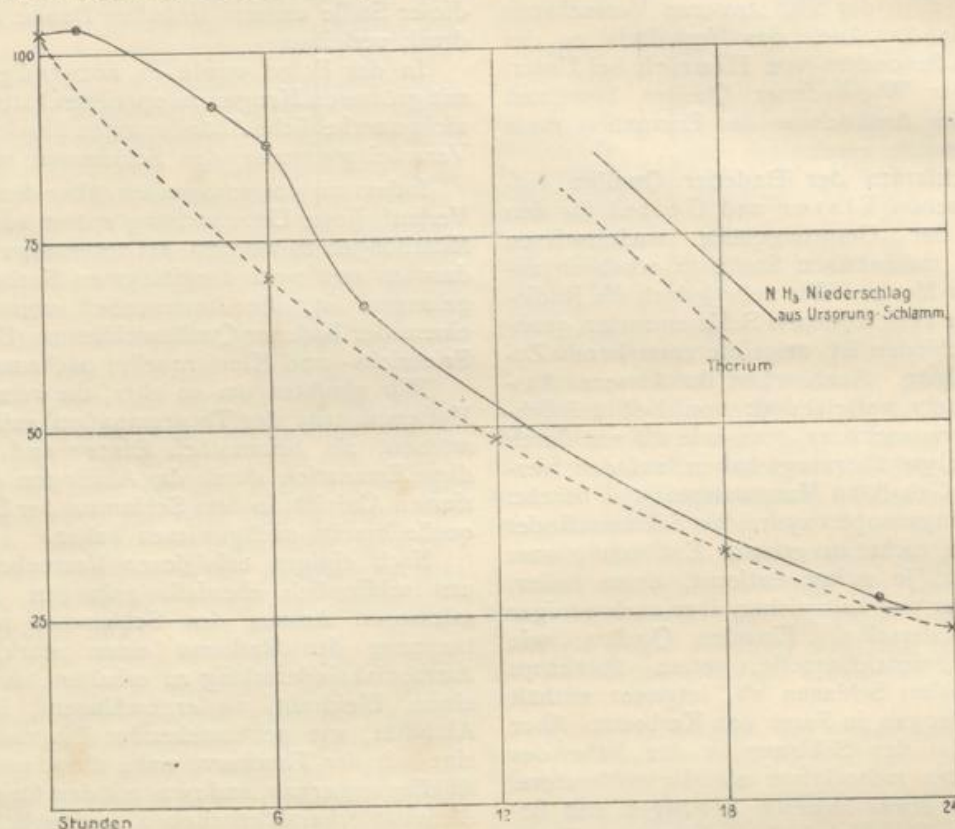


Fig. 234.

bestätigen, wie dies die umstehende graphische Darstellung (Fig. 235) zeigt.

Die Kurve lässt erkennen, dass, wie auch schon die genannten Forscher geschlossen haben, neben Radium noch eine andere aktive Substanz (mit Thoremation) in dem Schlamm zugegen sein müsse, durch welche der Verlauf der Abklingung beeinflusst wird.

Bei der Verarbeitung des Schlammes wurde darauf hingearbeitet, das Radium von vornherein in Sulfatform in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande zurückzuhalten. Ein derart präparierter stark aktiver Rückstand aus Ursprungsschlamm lieferte eine Emanation, deren auf einem Bleidraht niedergeschlagene induzierte Aktivität die in Fig. 236 zur Darstellung kommende Abklingungskurve ergab.

1000mal so aktiv als der ursprüngliche Schlamm, so dass wir hoffen, auch noch ein selbstleuchtendes Radiobaryumpräparat zu erhalten¹⁾.

Um einen möglichen Zusammenhang der Aktivität der verschiedenen Schlammarten mit ihrer chemischen Zusammensetzung feststellen zu können, wurden nach meiner Anleitung genaue Analysen von den Schlammabsätzen der drei Thermen: Friedrichsquellen, Ursprungquelle und Klosterquelle durch Herrn Ed. Hoffmann ausgeführt, deren Resultate in umstehender Tabelle zusammengestellt sind (s. S. 720).

Wie schon oben bemerkt, konnte Thor in keiner der untersuchten Schlammarten nach-

1) In der Tat ist es mir mit Herrn Frömmel jetzt gelungen, aus Freibadschlamm ein solches darzustellen.

	Friedrichs- quelle	Ursprungquelle	Klosterquelle
$BaSO_4$	0,660	0,4002	2,404
$CaSO_4$	0,952	0,9418	4,464
$Ca_2(AsO_4)_2$	0,412	0,8050	0,332
$MnCO_3$	1,138	—	—
$CaCO_3$	13,222	36,1600	12,750
$CaSiO_3$	18,890	1,7627	4,477
$Al_2(SiO_4)_3$	27,490	25,9150	18,078
$MgSiO_3$	8,176	11,6390	2,002
SiO_2	5,276	1,8500	29,740
MnO_2	—	3,4400	5,360
Fe_2O_3	18,540	8,3120	9,350
TiO_2	0,730	0,6960	0,279
H_2O	6,570	4,1000	11,780
Spuren	102,046	99,0217	101,016
desgl.	Kupfer	Kupfer	Kupfer
desgl.	—	Wolfram ¹⁾	—
	—	Phosphorsäure	—

substanzen stets in Gesellschaft gewöhnlichen Thors —, so ist daran zu denken, dass der Quellschlamm ein sekundäres Produkt ist, das sich aus den in tieferen Gesteinsschichten ausgelaugten, an der Luft zum Teil wieder ausgeschiedenen Stoffen zusammensetzt. Dabei ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch beispielsweise kohlenensäurehaltiges Wasser nur das Radium und nicht das Uran, nur der aktive Thorbegleiter und nicht das Thor in Form von Bikarbonat gelöst wird, sich also schon in der Tiefe ein natürlicher Scheidungsprozess vollzieht, infolgedessen Uran und Thor dort zurückbleiben.

Unsere erste Vermutung, dass die radioaktiven Bestandteile der Badener Thermen stets mit dem Mangan gehen, weil in der Tat mehrere

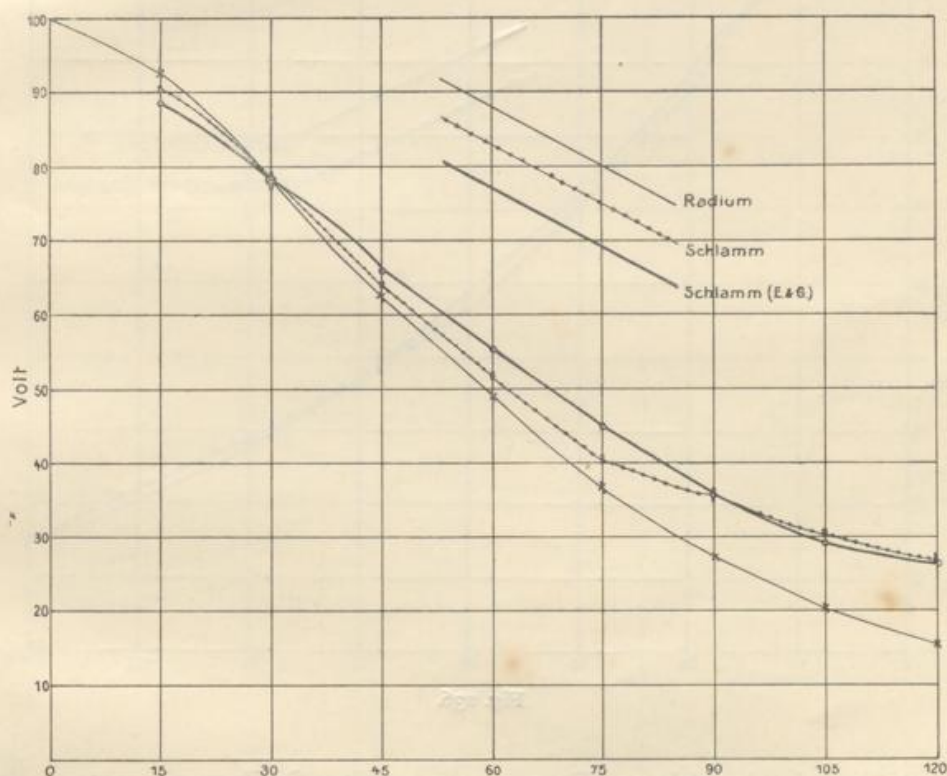


Fig. 235.

gewiesen werden, ebenso wenig gelang aber auch der Nachweis von Uran, trotzdem dabei aufs sorgfältigste nach dem neuerdings auch von Zerban ²⁾ empfohlenen Laubeschen Verfahren ³⁾ gearbeitet wurde. Will man deshalb der aus guten Gründen stark betonten Auffassung zustimmen, dass auf primärer Lagerstätte sich das Radium stets in Gesellschaft von Uran befindet — und ebenso wohl auch die aktiven Thor-

der zuerst von uns untersuchten, dunkeln mangansuperoxydreichen Schlammes sich als besonders stark aktiv erwiesen, eine Wahrnehmung, welche Mache auch bei den Gasteiner Quellschlamm gemacht hat, liess sich für die Badener Thermen nicht als endgültig richtig erweisen, denn die Aktivität des Schlammes der Bütquelle und der Kühlquelle ¹⁾ mit 17,64, bzw. sogar 41,73 ⁰/₁₀

1) Spuren von Wolfram wurden von uns in dem Schlamm der Ursprungquelle wiederholt nachgewiesen.

2) Berl. Ber. 36, 3911; 38, 557.

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 575.

1) Nach einer mir von Herrn Geh. Oberbergrat Honsell gütigst zur Verfügung gestellten Analyse der Grossherzogl. chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt, wofür ich, sowie für sonstige wertvolle Auskunftserteilung, meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Mangansuperoxydgehalt entspricht entfernt nicht diesem hohen Mangansuperoxydgehalt (siehe S. 717). Da es sich ferner hierbei um die beiden kühleren Quellen der Thermen von Baden-Baden handelt und da das Wasser der Büttquelle bei ganz schwach aktivem Schlamm die höchste Aktivität aufweist, so kommt man zu der Annahme, dass die radioaktiven Stoffe sich hauptsächlich nur in der Hitze rasch genug mit dem Mangan ausscheiden. Bezüglich des Radiums, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Barium geht, ist an die Ausscheidung in Form unlöslicher Manganitverbindungen zu

Mengen indessen auch nicht in Proportionalität mit der Aktivität von Schlamm oder Wasser steht.

Aus welchem Gestein und welchen Gesteinsbestandteilen die Badener Thermen ihre Radioaktivität entnehmen, ist somit noch nicht aufgeklärt. Kommen sie, worauf der sehr ähnliche Salzgehalt schliessen lässt, aus einer gemeinschaftlichen Urquelle, die sich durch verschiedene Spalten und Risse der Gesteinsschichten in die einzelnen Quellen teilt, so kann die Aufnahme der Radioaktivität ebensowohl schon in der Tiefe der Urquelle erfolgen, als auch, da

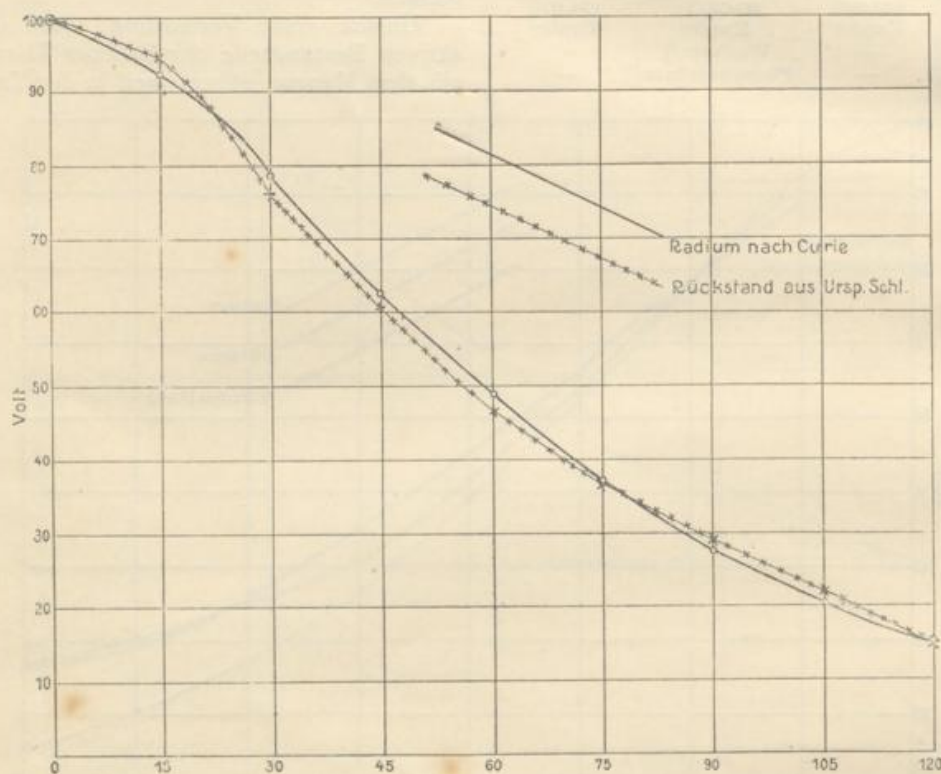


Fig. 236.

denken. Schon lange sind ja solche von Baryum und von Calcium bekannt. Dahingehende Versuche, wobei in einer nur minimale Mengen Radiumbromid enthaltenden Flüssigkeit zugesetztes Mangansalz in Superoxydform ausgeschieden wurde, haben diese Voraussetzung bestätigt, fast die gesamte Aktivität der Radiumlösung befindet sich im Mangansuperoxyd-Niederschlag. Bemerkenswert bleibt immerhin die im allgemeinen hohe Aktivität des Schlammes oder des Wassers bei hohem Mangansuperoxydgehalt des ersteren.

Von anderen Elementen, welche früher schon mit dem Vorkommen von radioaktiven Stoffen in Verbindung gebracht wurden, ist neben dem Baryum nur noch das Titan zu nennen, dessen

die geteilten Quellarme im ganzen die gleichen Gesteinsschichten passieren, in höheren Regionen. Die verschiedene Temperatur der Quellen ist wohl nur die Folge des verschieden raschen Laufes ihres Wassers in den oberen kälteren Schichten, wobei das langsamer aufsteigende Wasser sich stärker abkühlt als das rasch laufende. Andererseits kann das heisse Wasser weniger Radiumemanation gelöst halten, zumal wenn auch nach oben zu der Druck abnimmt, wodurch es sich erklären dürfte, dass die kühleren Quellen die radioaktivsten sind. Im ganzen halte ich es für wahrscheinlicher, dass die radioaktiven Stoffe der Badener Thermen nicht aus grossen Tiefen der Erde heraufdringen, sondern den oberen Verwitterungsschichten entstammen.

Nachschrift.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich den neuerdings wiederholt aufgetauchten Vorwurf (siehe z. B. „Medizin. Woche“ Nr. 31 d. J.), als sei die Benutzung des Badener Thermalschlammes für wissenschaftliche Zwecke unmöglich gemacht worden, als durchaus unbegründet zurückweisen. Man hat nur, als die Bedeutung der Schlammabsätze bekannt wurde, bei der alljährlich stattfindenden Reinigung der Quellenlagen auf meine Veranlassung für sorgfältiges Aufsammeln und Aufbewahren

des Schlammes Sorge getragen, sowie auch den Zutritt für Unbefugte untersagt. Gesuche um Benutzung der Badener Thermen für wissenschaftliche Arbeiten sind, sofern sie an die zuständige Stelle gerichtet waren, niemals abgewiesen worden, und auch von dem noch vorhandenen Schlamm wird, soweit der Vorrat reicht, für wissenschaftliche Untersuchungen auf Wunsch in und ausser Landes gewiss gern abgegeben. Nur der Verschleuderung des Materials durch Unberufene soll vorgebeugt werden.

Mangansuperoxydgehalt entspricht entfernt nicht diesem hohen Mangansuperoxydgehalt (siehe S. 717). Da es sich ferner hierbei um die beiden kühleren Quellen der Thermen von Baden-Baden handelt und da das Wasser der Büttquelle bei ganz schwach aktivem Schlamm die höchste Aktivität aufweist, so kommt man zu der Annahme, dass die radioaktiven Stoffe sich hauptsächlich nur in der Hitze rasch genug mit dem Mangan ausscheiden. Bezüglich des Radiums, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Barium geht, ist an die Ausscheidung in Form unlöslicher Manganitverbindungen zu

Mengen indessen auch nicht in Proportionalität mit der Aktivität von Schlamm oder Wasser steht.

Aus welchem Gestein und welchen Gesteinsbestandteilen die Badener Thermen ihre Radioaktivität entnehmen, ist somit noch nicht aufgeklärt. Kommen sie, worauf der sehr ähnliche Salzgehalt schliessen lässt, aus einer gemeinschaftlichen Urquelle, die sich durch verschiedene Spalten und Risse der Gesteinsschichten in die einzelnen Quellen teilt, so kann die Aufnahme der Radioaktivität ebensowohl schon in der Tiefe der Urquelle erfolgen, als auch, da

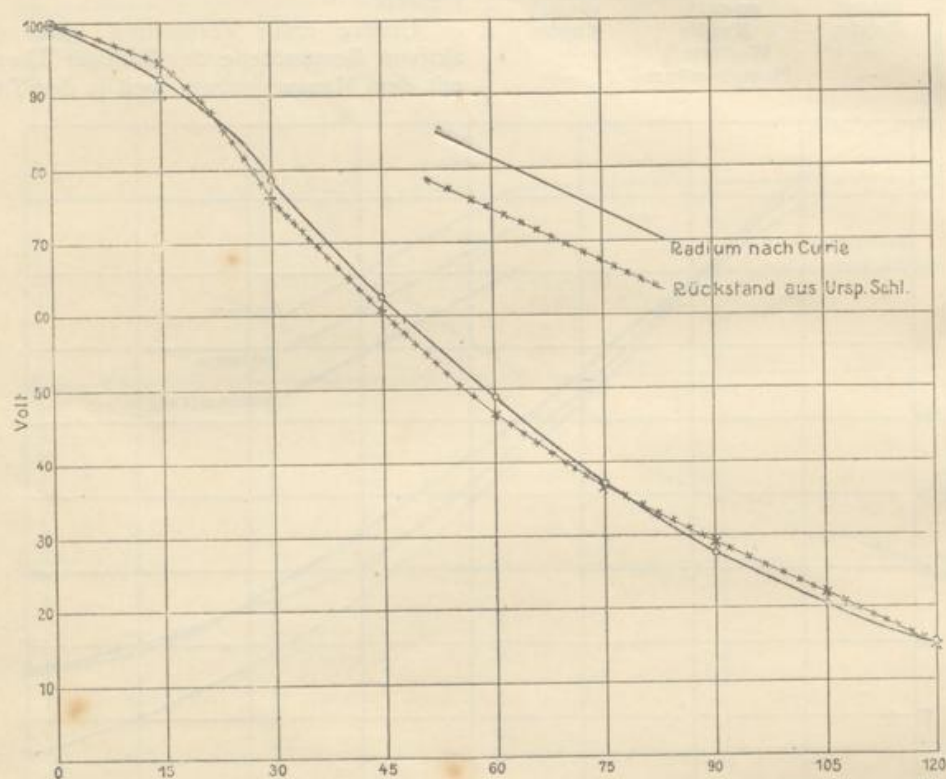


Fig. 236.

denken. Schon lange sind ja solche von Barium und von Calcium bekannt. Dahingehende Versuche, wobei in einer nur minimale Mengen Radiumbromid enthaltenden Flüssigkeit zugesetztes Mangansalz in Superoxydform ausgeschieden wurde, haben diese Voraussetzung bestätigt, fast die gesamte Aktivität der Radiumlösung befindet sich im Mangansuperoxyd-Niederschlag. Bemerkenswert bleibt immerhin die im allgemeinen hohe Aktivität des Schlammes oder des Wassers bei hohem Mangansuperoxydgehalt des ersteren.

Von anderen Elementen, welche früher schon mit dem Vorkommen von radioaktiven Stoffen in Verbindung gebracht wurden, ist neben dem Barium nur noch das Titan zu nennen, dessen

die geteilten Quellarme im ganzen die gleichen Gesteinsschichten passieren, in höheren Regionen. Die verschiedene Temperatur der Quellen ist wohl nur die Folge des verschieden raschen Laufes ihres Wassers in den oberen kälteren Schichten, wobei das langsamer aufsteigende Wasser sich stärker abkühlt als das rasch laufende. Andererseits kann das heisse Wasser weniger Radiumemanation gelöst halten, zumal wenn auch nach oben zu der Druck abnimmt, wodurch es sich erklären dürfte, dass die kühleren Quellen die radioaktivsten sind. Im ganzen halte ich es für wahrscheinlicher, dass die radioaktiven Stoffe der Badener Thermen nicht aus grossen Tiefen der Erde heraufdringen, sondern den oberen Verwitterungsschichten entstammen.

Nachschrift.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich den neuerdings wiederholt aufgetauchten Vorwurf (siehe z. B. „Medizin. Woche“ Nr. 31 d. J.), als sei die Benutzung des Badener Thermalschlammes für wissenschaftliche Zwecke unmöglich gemacht worden, als durchaus unbegründet zurückweisen. Man hat nur, als die Bedeutung der Schlammabsätze bekannt wurde, bei der alljährlich stattfindenden Reinigung der Quellenanlagen auf meine Veranlassung für sorgfältiges Aufsammeln und Aufbewahren

des Schlammes Sorge getragen, sowie auch den Zutritt für Unbefugte untersagt. Gesuche um Benutzung der Badener Thermen für wissenschaftliche Arbeiten sind, sofern sie an die zuständige Stelle gerichtet waren, niemals abgewiesen worden, und auch von dem noch vorhandenen Schlamm wird, soweit der Vorrat reicht, für wissenschaftliche Untersuchungen auf Wunsch in und ausser Landes gewiss gern abgegeben. Nur der Verschleuderung des Materials durch Unberufene soll vorgebeugt werden.

Druck von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

