Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und ihre Radioaktivität.

Von Ferdinand Henrich.

Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November 1904.

Einleitung.

Die Frage, in welcher geologischen Epoche die heißen Quellen Wiesbadens ihren Ursprung nahmen, kann bis jetzt nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Man hat ihre Entstehung mit einem Basaltvorkommen in der weiteren Umgebung in Verbindung gebracht. Daraus und aus anderen Gründen schloß man, daß die Thermen in der Tertiärzeit zum ersten Male zu Tage traten. Bündige Beweise für diese Ansicht fehlen indessen.

Im Jahre 1854 stieß man bei der Fundamentierung der protestantischen Hauptkirche in der Tiefe auf Diluvialschotter, der mit Quellensedimenten vermengt war. Nach Sandbergers Ansicht können diese Sedimente nur von den Thermalquellen herrühren. Er schloß daraus, daß die heißen Quellen Wiesbadens bereits in der Diluvialzeit flossen. —

Margellenfunde aus der jüngeren Steinzeit beweisen uns, daß damals die Gegend um die Quellen bewohnt war. Unsere Vorfahren aber, die Germanen, kannten bereits die heilkräftige Wirkung des warmen Wassers.

Dann nahmen die Römer von dem Lande Besitz, und die gewaltigen Baumeister des Altertums bewährten ihre Kunst auch an den heißen Quellen. Sie versahen sie mit soliden Fassungen und leiteten das Wasser zu Trinkstellen und in komfortabel eingerichtete Badehäuser. Je mehr wir durch Ausgrabungen von den römischen Ruinen zu sehen bekommen, desto mehr

drängt sich uns die Überzeugung auf, daß damals ein reges Badeleben dort geherrscht haben muß.

Aus römischer Zeit stammt auch die erste schriftliche Überlieferung von den heißen Quellen des heutigen Wiesbadens. „Sunt et Mattiaci in Germania fontes calidi trans Rhenum, quorum haustus triduo fervet, circa margines vero pumicem faciunt aquae," so berichtet Plinius im 31. Buche, Kap. 2, Sekt. 17 seiner Naturgeschichte.

In den Stürmen der Völkerwanderung wurden die römischen Anlagen zerstört, und viele Jahrhunderte hören wir nichts mehr von den heilkräftigen Wässern. Erst im 16. Jahrhundert geben uns Badebücher wieder Nachrichten von den Quellen, und von da an können wir ihre Geschichte bis zum heutigen Tage verfolgen. —

I. Geologisches über das Gebiet der Quellen.

Wiesbaden liegt auf der Grenzscheide zwischen dem sogenannten Mainzer Becken und dem Taunusgebirge. Beide gehören völlig verschiedenen geologischen Epochen an. Während man die Taunusgesteine der paläozoischen, speziell der unterdevonischen Formation zurechnet, stammen die Ablagerungen des Mainzer Beckens aus der Tertiärzeit.

Die Schichten des Taunusgebirges sind nicht mehr horizontal gelagert, sondern so aufgerichtet, daß sie mit 60°—90° gegen Norden einfallen. Das Streichen der Schichten geht parallel mit dem Kamm des Gebirgszuges, also vom Niederwald nach dem Feldberg hin, d. i. von S.W. nach N.O. In der näheren Umgebung Wiesbadens zeigen die Taunusgesteine bedeutende Abweichungen von der normalen Streichrichtung. Vermutlich fanden bei der Bildung des Wiesbadener Kesseltals starke Störungen der schon aufgerichteten Taunusschichten statt. Im Norden und Nordwesten der Stadt stehen die Serizitgneise an, weiter entfernt folgen die Serizitschiefer, und den Kamm des Gebirges bildet der Taunusquarzit (Grauwacke). An der Grenze zwischen Schiefern und Quarzit entspringen die meisten Süßwasserquellen und Bäche.

Von den Quarzitzügen sind die Quarzgänge des Taunus wohl zu unterscheiden. Es ist geradezu charakteristisch für das Taunusgebirge, daß es sehr häufig von Quarzgängen und

-bändern durchsetzt ist. Sie finden sich von winziger Größe bis zu der bedeutenden Mächtigkeit von 20—25 m. Die größten Quarzgänge sind bei Georgenborn, am Neroberg und bei dem Dorfe Naurod entblößt. Während der erste und der dritte einige Stunden von Wiesbaden entfernt sind, erstreckt sich der mittlere bis in die Stadt hinein. Er streicht mit h $10^3/_8$ und 67° westlichem Einfallen und geht, mehrfach unterbrochen und verschoben, vom Neroberg durch den schon von den Bauten der Stadt bedeckten Röderberg. Ganz in der Nähe der Thermalquellen ist er mehrfach bloßgelegt worden, und die meisten der Thermalquellen treten in einem sandigen Quarzkiesboden zu Tage, der, wie es scheint, denselben Quarz enthält, aus dem der Gang besteht. Dieser Quarzgang ist es, der nach Fridolin Sandbergers Ansicht die Verwerfungsspalte ausfüllt, an deren Ostseite die Wiesbadener Thermalquellen austreten. Ganz dürfte dies nicht stimmen, denn man hat den Quarzgang in der Nähe der Schützenhofquelle nur in einer Mächtigkeit von 2 m aufgedeckt, während die Längslinie des Thermalquellengebietes 400 m beträgt.

Noch ist ein Basaltvorkommen zu erwähnen, das sich an verschiedenen Stellen in der Nähe Wiesbadens zeigt. Es tritt in einer Entfernung von 2—3 Stunden von der Stadt besonders in Naurod zu Tage, wurde in geringerer Mächtigkeit aber auch in Sonnenberg (1 Stunde von Wiesbaden) beobachtet. Verschiedentlich wurde auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Thermen und Basalt hingewiesen.

Die Tertiärschichten des Mainzer Beckens liegen über dem Niveau des Thermalquellengebietes, und alles deutet darauf hin, daß die heißen Quellen aus dem mit Quarz durchsetzten Serizitgneiß hervortreten. Letzterer ist aber im Thermalquellengebiet von einer bereits sehr starken Sinterschicht überlagert.

II. Topographie der Quellen.

Die Hauptthermalquellen Wiesbadens sind der Kochbrunnen (mit 68,7° C. und 367 Liter in 1 Minute), die Adlerquelle (mit 64,4° C. und 147 Liter in 1 Minute) und die Quelle des Schützenhofes (49,2° C. und 180 Liter in 1 Minute). Diese 3 Quellen liefern in 1 Minute mehr Wasser als alle übrigen

zusammen, die 647 Liter in der gleichen Zeit auswerfen. Es ist gewiß kein Zufall, daß die 3 Hauptquellen genau in einer geraden Linie liegen, die von S.W. nach N.O. geht und ziemlich genau mit dem Streichen der Taunusschichten parallel läuft. Auf dieser Linie liegen noch 3 andere Thermalquellen, nämlich die des Hotels zum Spiegel (mit 66,2° C. und 67 Liter in der Minute), ganz in der Nähe vom Kochbrunnen und die unbedeutende des goldenen Brunnens (64° C. und 7 Liter in 1 Minute) unmittelbar bei der Adlerquelle. Alle diese Quellen liegen beinahe auf derselben Höhe über dem Amsterdamer Pegel, während die anderen Quellen alle in tieferem Niveau an die Oberfläche treten.

Die größte Entfernung jener Geraden von dem Kochbrunnen bis zur Schützenhofquelle beträgt 400 m. Verlängert man sie nach S.W., so schneidet sie in einer Entfernung von ca. 700 m den Faulbrunnen[1]), eine Halbtherme von 14° C. Diese Quelle enthält dieselben chemischen Bestandteile wie die Thermalquellen, nur in wesentlich geringeren Mengen[2]). E. Winter, der beste Kenner der Wiesbadener Quellen in technischer Hinsicht, hat deswegen die Vermutung ausgesprochen, daß der Faulbrunnen „an einer Stelle der Felsenspalte entspringt, welche von den Kieslagern des Wellritzbaches überdeckt ist und mit den weiter oberhalb gelegenen Kieslagern in Verbindung steht. Letztere führen süßes Wasser und mengen sich mit den Thermalwassern, welche wahrscheinlich wegen ihrer Tiefenlage bis jetzt nicht besonders gefaßt worden sind[3]).

Dem stand aber die Tatsache entgegen, daß das Faulbrunnenwasser sich von dem der Thermalquellen durch einen deutlichen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff

[1]) In älteren Schriften über Wiesbaden findet man angegeben, daß in der Nähe der Stelle, wo der Faulbrunnen ausläuft, mehrere Quellenausbrüche waren, dieselben aber sind jetzt so überbaut, daß man nicht mehr an sie gelangen kann.

[2]) W. D'Orville und W. Kalle, Analyse der Faulbrunnenquelle zu Wiesbaden. Jahrbuch des Vereins für Naturkunde im Herzogtum Nassau 1857.

[3]) E. Winter, Die Thermalquellen Wiesbadens in technischer Beziehung (München, Ackermann 1880), S. 16.

unterscheidet. Die Menge desselben ist freilich so gering, daß sie quantitativ nicht hat bestimmt werden können. Auch die heißen Quellen enthalten nach den Angaben von H. und R. Fresenius Schwefelwasserstoff in „unwägbaren Spuren[1])“; in ihrem Geschmack und Geruch erinnern sie aber nicht entfernt so deutlich an jenes Gas wie der Faulbrunnen.

Wie ist es nun möglich, daß ein verdünntes Thermalwasser bei viel niedrigerer Temperatur stärker nach Schwefelwasserstoff riechen und schmecken kann, also offenbar mehr Schwefelwasserstoff enthält als ein unverdünntes? Es wäre freilich denkbar, daß der viel schwächere Geruch und Geschmack des Thermalquellenwassers nach Schwefelwasserstoff von einem Überwiegen der Kohlensäure herrühre, die selbst stark auf Nase und Zunge wirkt, und jenen gewissermaßen verdeckt. Aber das Faulbrunnenwasser enthält etwa dieselbe Menge freier Kohlensäure wie das Wasser der heißen Quellen[2]).

Darum glaubte man, daß das Plus an Schwefelwasserstoff im Faulbrunnen von der Zersetzung des Moorbodens des Wellritztales, in dem die Quelle entspringt, oder von organischen Abwässern der nahen Kaserne herrühre, eine Annahme, die aber nach Untersuchungen von D'Orville und Kalle[3]) höchst unwahrscheinlich ist. Auch E. Winter[4]) glaubt, daß der Schwefelwasserstoffgehalt allen unseren Thermalquellen zukommt.

So lange man die Menge Schwefelwasserstoff im Thermalwasser betrachtet, ist der höhere Gehalt des Faulbrunnens im Vergleich zu den Thermen allerdings kaum zu erklären[5]). Mit dem Wasser treten aber auch stets Gase aus den heißen Quellen aus, und als ich diese auf Schwefelwasserstoff untersuchte, war es mir ein Leichtes ihn nachzuweisen. Als ich einen kräftigen Strom der Gase des Kochbrunnens, der Adler- und Schützenhofquelle durch Metalllösungen leitete, wurden be-

---

[1]) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde 1886, S. 14 und 44, sowie 1897.

[2]) R. Fresenius, Jahrbuch des nassauischen Vereins für Naturkunde S. 21.

[3]) l. c., S. 1 und 2.

[4]) l. c., S. 16.

[5]) Eine chemische Bindung ist auch nicht wahrscheinlich und ist schwer zu diskutieren.

reits nach wenigen Stunden wägbare Mengen von Schwefelmetall abgeschieden, aus dem ich Schwefel herstellen und anzünden konnte. Nun ist es ohne weiteres begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff jener Gase, die dazu in jener Gegend wesentlich ärmer an Kohlensäure sind als im Kochbrunnen, von verdünntem und kaltem Thermalwasser stärker absorbiert wird als der von nicht oder wenig verdünntem der heißen Quellen. Leider läßt sich ein einwandsfreier experimenteller Beweis hierfür nicht mehr erbringen, da die ursprünglichen Austrittsstellen des Faulbrunnens völlig zugebaut sind. Das süße Wasser des Wellritztales hat jedenfalls weder Geschmack und Geruch, noch einen ähnlichen Salzgehalt wie der des Faulbrunnens.

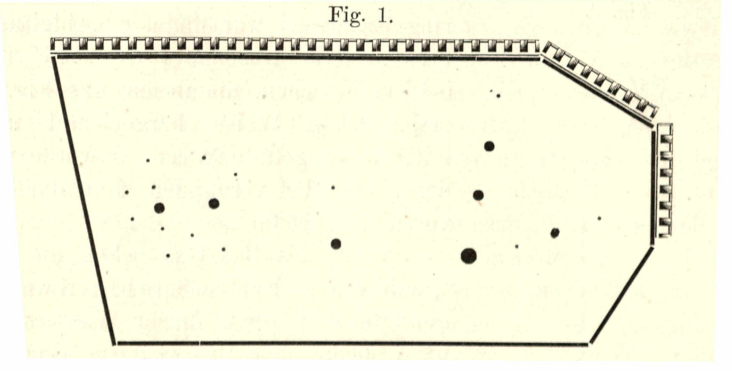
Das Quellengebiet des Kochbrunnens und der Adlerquelle wird durch große gemauerte Bassins umschlossen. Dampfend sprudelt das Wasser aus diesen Becken hervor, so daß man glaubt, es siede. Dies ist indessen nicht der Fall, denn die Temperatur des Kochbrunnens beträgt 68,8° C., die der Adlerquelle 64,4° C. Die wallende Bewegung wird vielmehr durch aufsteigende Gase verursacht, welche man vermittels eines übergestülpten Trichters ableiten kann.

Da diese Gase überall da heraustreten, wo auch das Wasser emporsprudelt, und sich in senkrechter Richtung nach oben bewegen, so projizieren sie gewissermaßen ein Bild der Ausbruchsstelle auf dem Quellenspiegel. Im Kochbrunnen freilich tritt der Hauptstrom in einem kleineren seitlich eingebauten Bassin aus und wird durch ein Rohr nach der Mitte des Bassins geleitet. An der Adlerquelle aber hat Kunst den natürlichen Quellenausbruch noch nicht verändert, und hoffentlich bleibt dies interessante Naturschauspiel auch fernerhin so erhalten, wie es ist.

Das Bassin der Adlerquelle hat die Form eines länglichen Sechsecks. Faßt man die Stellen, wo das Gas heraussprudelt, näher ins Auge, so bemerkt man, daß es unter den vielen oft drei oder mehr Stellen gibt, die genau oder fast genau in einer geraden Linie liegen. Die längste der so konstruierten Linien fällt ziemlich genau in die Richtung der großen Verwerfungsspalte, von der oben die Rede war. In folgendem Bilde, das keineswegs Anspruch auf absolute Richtigkeit machen

kann, ist der durch das Gas projizierte Quellenausbruch dargestellt. Die Punkte bedeuten die Austrittsstellen des Gases.

Fig. 1.



Es ist nicht unmöglich, daß sich an den Stellen, wo jetzt mehrere Punkte in einer Linie liegen, Spalten und Risse befanden, die allmählich versinterten.

Die natürlichen Quellenausbrüche der Schützenhofquelle wurden durch seitliche Zuflußkanälchen auf einen kleinen Raum konzentriert, und so quillt jetzt das Wasser aus einer großen Sandsteinschale.

III. Frühere chemische Untersuchung der Quellen.

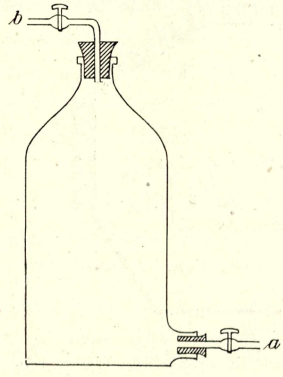
Schon frühe hatten die heißen Quellen Wiesbadens das Interesse der Chemiker erregt. Bereits 1800 gibt der Hofarzt G. H. Ritter qualitative und quantitative Analysen. Ihm folgten Lade sen. 1820; Kastner, der Lehrer Liebigs, 1822 und 1838, dann Jung 1838 und seit 1849 Remigius Fresenius. Er und seine Schüler haben seitdem die wichtigsten Mineralquellen Wiesbadens analysiert.

IV. Die Gase der Quellen.

Die Quellenbassins sind viele Quadratmeter groß, liegen tief und sind z. T. mit 1 m hohen Gittern umzäunt, so daß es nicht leicht ist an die Gassprudel zu gelangen. Ich legte bei der Gasentnahme zunächst eine Latte so über das Gitter, daß sie in die Linie des Sprudels fiel. Dann wurde durch einen über die Latte gelegten Senkel die Lage des Sprudels bestimmt.

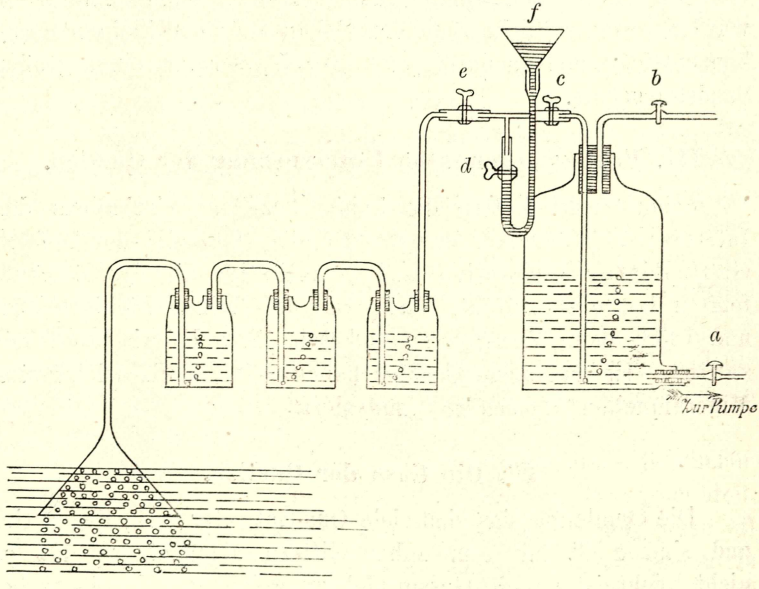
Nachdem die Lage der Schnur auf der Latte markiert war, wurde der Senkel entfernt und an seine Stelle ein umgestülpter Trichter gebracht, der mit einem Bleiring beschwert war und eine Ableitung besaß. Als Gasometer benutzte ich 5-Liter-Flaschen, die in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise hergerichtet und mit Wasser gefüllt waren. *b* wurde mit der Gasquelle verbunden und dann *a* vorsichtig geöffnet.

Fig. 2.



Später, als das Gas schon an der Quelle von der Kohlensäure befreit wurde, genügte der Druck dieser Wassersäule nicht mehr, um das Gas anzusaugen. Darum setzte ich folgende Apparatur (Fig. 3) zusammen:

Fig. 3.



Der Trichter ist mit einem System von 3 Woulffschen Flaschen verbunden, in denen sich Kalilauge 2:3 befindet. An sie schließt sich der Gasometer, der wieder 5 Liter Inhalt hatte.

Letzterer wird vor dem Versuch ganz mit Wasser gefüllt, indem man *e* und *a* schließt, *d*, *c*, *b* öffnet und aus *f* so lange Wasser zufließen läßt, bis es aus b austritt. Dann schließt man *b* und *c* und kann durch Öffnen von *e* auch diesen Zweig mit Wasser füllen. Ist der Gasometer gefüllt und die Apparatur wie oben zusammengesetzt, so schließt man *d*, saugt zuerst schwach bei *a* und öffnet *e* und *c*. Nun tritt das Gas durch das lange Rohr in den Gasometer ein. Da die Woulffschen Flaschen im Anfang des Versuches Luft enthalten, so gelangt auch anfangs in den Gasometer noch Luft. Um sie zu entfernen, werden, nachdem etwa 2 Liter eingetreten sind, *e* und *a* geschlossen, *d* und *b* geöffnet. Dann fließt aus *f* so lange Wasser nach, bis es aus *b* ausströmt. Nun werden *b* und *d* geschlossen, erst *a*, dann *e* geöffnet und die Füllung von neuem in der angegebenen Weise bewerkstelligt. In dieser Weise konnte ich fast ganz von Kohlensäure befreites Quellengas erhalten.

Die Gase konnten in Ermangelung anderer Apparate bisher nur mit der Bunte-Bürette analysiert werden. — Fresenius hatte 1885 beim Kochbrunnen gefunden, daß 100 ccm Gas enthalten

CO_2	88,800 ccm
Stickgas mit Spur Sauerstoff . .	11,147 „
Leichtes Kohlenwasserstoffgas .	0,053 „

Ich fand etwas davon abweichende Werte und analysierte das Gas deshalb an zwei verschiedenen Tagen:

1. 29. August. b = 758 mm; t = 20—21°. In 100 ccm:

	I	II
Durch Kalilauge Absorbierbares	84,5 ccm	84,5 ccm
Sauerstoff	0,1 „	0,1 „
Nicht Absorbierbares (bes. N) .	15,4 „	15,4 „

2. 14. September. b = 750 mm; t = 20—21°. In 100 ccm:

	I	II
Durch Kalilauge Absorbierbares	84,4 ccm	84,5 ccm
Sauerstoff	0,1 „	0,1 „
Nicht Absorbierbares	15,5 „	15,4 „

Dies Gas war dem Hauptsprudel des Kochbrunnens entnommen. Ein kleinerer Sprudel zeigte ein etwas abweichendes Resultat. In 100 ccm:

	I	II
Durch Kalilauge Absorbierbares	83,4 ccm	83,6 ccm
Sauerstoff	0,2 „	
Nicht Absorbierbares	16,4 „	

In kurzen Intervallen bleibt also die Zusammensetzung der Gase des Kochbrunnens konstant, in längeren scheinen kleine Veränderungen vor sich zu gehen. Ich beabsichtige das Gas deshalb zu verschiedenen Jahreszeiten zu analysieren, und zwar mehrere Jahre lang.

Zwei verschiedene Sprudel des Kochbrunnens zeigten also am gleichen Tage etwas verschiedene Zusammensetzung.

Die Gase der Adlerquelle wurden bisher noch nicht analysiert, weil es hier besonders schwer ist, zum Gase zu gelangen. Am 29. August fand ich in 100 ccm bei 758 mm und 20° C.:

	I	II
Durch Kalilauge Absorbierbares .	75,4 ccm	75,4 ccm
Sauerstoff	1,0 „	0,8 „
Nicht Absorbierbares (Stickstoff etc.)	23,6 „	23,8 „

Am 14. September ergab sich bei 750 mm und 20,5° in 100 ccm:

Durch Kalilauge Absorbierbares	74,2 ccm
Sauerstoff	1,1 „
Nicht Absorbierbares (incl. N) .	24,7 „

Bei der Adlerquelle finden also im Laufe kurzer Zeit geringe Schwankungen in der Zusammensetzung der Gase statt. Auch hier zeigen verschiedene Sprudel verschiedene Zusammensetzung, wie die Analyse eines zweiten am 14. September analysierten Sprudels ergab:

In 100 ccm bei 750 mm und 20,5° C.:

Durch Kalilauge Absorbierbares	78,2 ccm
Sauerstoff	0,6 „
Nicht Absorbierbares (inkl. N) .	21,2 „

Die Gase der Schützenhofquelle wurden 1886 von H. Fresenius analysiert. Er fand in 100 ccm:

Kohlensäure	38,47 ccm
Stickstoff, Spuren von O und von Kohlenwasserstoff	61,53 „

Ich fand in 100 ccm:

1. Am 29. August:

Durch Kalilauge Absorbierbares	32,5 %
Sauerstoff	0,3 „
Nicht Absorbierbares	67,2 „

2. Am 14. September:

Durch Kalilauge Absorbierbares	32,7 ccm
Sauerstoff	0,2 „
Nicht Absorbierbares	67,1 „

Hier war also die Zusammensetzung der Gase im Laufe eines halben Monats dieselbe geblieben.

Vergleicht man die Resultate der Analysen der drei Quellen, so bemerkt man eine allmähliche Abnahme der CO_2 vom Kochbrunnen zum Schützenhof. Es ist nicht unmöglich, daß die letzten zwei Quellen auf den Weg aus der Tiefe mit Luft in Berührung kommen. Wie kann nun das Wiesbadener Thermalquellwasser durch Luft verändert werden? Eine beträchtliche Menge von Eisen ist in der Quelle als Oxydulbikarbonat enthalten. Sowie dies mit der Luft in Berührung kommt, wird es oxydiert und scheidet sich als Eisenoxyd und dessen Salze ab. Dadurch müßte das Verhältnis von NaCl zu Eisenoxydulkarbonat in den Quellwässern desto größer werden, mit je mehr Luft sie in Berührung waren. Das ist bei den drei Quellen in der Tat der Fall:

I. Kochbrunnen	II. Adlerquelle	III. Schützenhofquelle
NaCl: $FeCO_3$	NaCl: $FeCO_3$	NaCl: $FeCO_3$
= 734,3	= 767,8	= 1718

V. Nachweis der Radioaktivität der Gase.

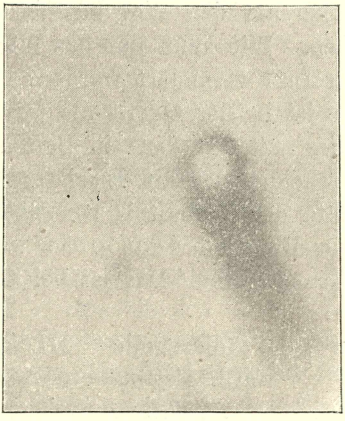
1. Auf photographischem Wege: Leitet man das Gas des Kochbrunnens, um es zu trocknen, zunächst durch drei Flaschen mit $CaCl_2$ und dann in einen Exsikkator mit vor Licht geschützten Platten, so erhält man deutliche Bilder von Metallstücken, wenn man die Platten nach 22 Stunden entwickelt.

---

[1]) Der Exsikkator war aus rotem Glase und wurde noch mit zwei schwarzen Tüchern umhüllt. Er stand in einer verschlossenen Kiste. Auf der Schichtseite der Platte lagen Metallstücke, die unten mit Seidenpapier beklebt waren, damit das Metall nicht direkt die Schicht berühre.

Nun zeigte es sich aber, daß das Gas nicht ganz frei von Schwefelwasserstoff ist. Fresenius gibt an, daß das Wasser Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, und konnte ihn nur höchst unvollkommen nachweisen. In den Gasen ist er ebenfalls in geringer Menge, konnte aber unzweifelhaft erkannt werden. Als ich einen starken Gasstrom der drei Quellen einige Stunden durch Bleinitrat oder Kupferchloridlösungen leitete, schied sich Schwefelmetall in wägbarer Menge ab. Dies abfiltriert, gewaschen und getrocknet, zersetzte sich beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Letzterer wurde an allen seinen charakteristischen Eigenschaften erkannt.

Fig. 4.



Darum war der obige Nachweis der Radioaktivität nicht einwandsfrei. Ich befreite deshalb das Gas von CO_2 und H_2S, indem ich es zuvor durch Kalilauge 2 : 3 leitete. Acht Liter des so behandelten Gases wirkten $1^1/_2$ Tage auf eine entsprechend vorgerichtete und vor Licht geschützte Platte. Als letztere entwickelt wurde, war sie geschwärzt und die Metallstücke im Bilde gut sichtbar.

2. Auf elektrometrischem Wege: Viel sicherer und vor allen Dingen quantitativ konnte der Nachweis der Radioaktivität auf elektrometrischem Wege geführt werden.

Am besten geschieht dies ohne Zweifel mit der Apparatur,

welche Elster und Geitel[1]) angegeben haben. Sie dürfte als Normalapparatur für derartige Untersuchungen zweckmäßig sein. Leider stand sie mir bisher nicht zur Verfügung, und so konstruierte ich mir einen jenem Apparate ähnlichen. Eine Glasglocke von 8,8 Liter Inhalt wurde im Inneren mit einem Kupferdrahtnetz völlig ausgekleidet. Nur an zwei gegenüberliegenden Stellen hatte das Drahtnetz Fensterchen von 4×4 cm Größe. Sie dienten zur Beleuchtung und zum Ablesen des Elektrometers. Das Drahtnetz war mit einem Metallteller leitend verbunden, auf den die Glocke hermetisch aufgesetzt werden konnte. Der Teller aber stand mit der Erde in leitender Verbindung. Oben im Tubus der Glocke und unten im Metallteller waren Hahnröhren zum Einleiten der Gase angebracht. In dem Tubus der Glocke war auch noch eine Vorrichtung zum Laden des Elektrometers angebracht. Letzteres bestand aus einem empfindlichen Exnerschen Elektroskop mit aufgesetztem Zerstreuungskörper.

Jedesmal vor einem Versuch wurde die Glocke mit Zimmerluft gefüllt, der Apparat zusammengesetzt, geladen und zunächst der Spannungsabfall der Zimmerluft von Viertelstunde zu Viertelstunde bestimmt. Dann wurden 40 ccm des auf Radioaktivität zu prüfenden Gases in trockenem Zustande in die Glocke geleitet und der Spannungsabfall in den gleichen Zeitintervallen von neuem bestimmt. Von den so gefundenen Werten wurde jedesmal der Spannungsabfall der Zimmerluft abgezogen.

Bei einem Vorversuch mit Kochbrunnengas wurde das Elektroskop einmal mit positiver, ein zweites Mal mit negativer Elektrizität geladen und jedesmal der Spannungsabfall bestimmt. In beiden Fällen fand ein starker Spannungsabfall statt:

Sowohl positive als auch negative Elektrizität wird durch Kochbrunnengas zerstreut.

Bei den folgenden Versuchen wurde stets nur negative Ladung angewendet.

I. Kochbrunnengas (CO_2 etc. = 84,6%; O = 0,1%; N etc. = 15,3%).

Ein Vorversuch ergab, daß an jenem Tage der Spannungsabfall der Zimmerluft 11,4 Volt beträgt.

1. Versuch. In das negativ geladene Elektroskop wurden

[1]) Physikalische Zeitschrift 1904.

40 ccm Kochbrunnengas eingeleitet, und zwar $^3/_4$ Stunden nach seiner Entnahme. Dann erfolgte in 1 Stunde ein Spannungsabfall von 91—11,4 = 79,6 Volt.

40 ccm Kochbrunnengas bewirken in 8,8 Liter[1]) Zimmerluft in 1 Stunde einen Spannungsabfall von 79,6 Volt.

2. Versuch. Kochbrunnengas wurde von der Kohlensäure u. s. w. befreit und 40 ccm dieses Gases von neuem im Elektrometer geprüft. Es erfolgte dann:

In $^1/_2$ Stunde ein Spannungsabfall von 150 Volt. Davon wird der Spannungsabfall der Zimmerluft in $^1/_2$ Stunde = 5,7 Volt abgezogen. 40 ccm von der Kohlensäure befreites Kochbrunnengas vermögen somit in $^1/_2$ Stunde 144,3 Volt zu zerstreuen.

Die Kohlensäure scheint somit gar nicht oder in nur sehr geringem Maße der Träger der Radioaktivität des Gases zu sein.

Zunächst wurde geprüft, ob dies Resultat sich bei der Adler- und Schützenhofquelle bestätigt.

II. Gas der Adlerquelle (CO_2 etc. = 75,4%; O = 1,0%; N etc. = 23,6%).

1. In den Elektrometerraum kamen wieder 40 ccm Gas. Sie bewirkten in 1 Stunde einen Spannungsabfall von 77,7—12 = 65,7 Volt.

2. 40 ccm von Kohlensäure befreites Adlerquellengas bewirkten in $^1/_2$ Stunde einen Spannungsabfall von 94—4,5 = 89,5 Volt.

III. Gas der Schützenhofquelle (CO_2 etc. = 32,5%; O = 0,3%; N etc. = 67,2%).

1. 40 ccm Gas entluden in $^3/_4$ Stunden 114,4—9,0 = 105,4 Volt.

2. 40 ccm von Kohlensäure befreites Gas bewirkten in $^1/_2$ Stunde eine Abnahme von 95—5,8 = 89,2 Volt.

Bei allen drei Quellen bestätigt es sich somit, daß das von der Kohlensäure befreite Gas wesentlich stärker radioaktiv ist als das kohlensäurehaltige. Zugleich ergab es sich, daß die Gase der drei Quellen verschieden stark radioaktiv sind. Am stärksten radioaktiv aber sind die Gase der Quelle, welche am wenigsten Kohlensäure und am meisten Stickstoff etc. enthält.

---

[1]) Hier ist der Raum, den das Elektroskop mit Zerstreuungskörper einnimmt, nicht berücksichtigt.

Merkwürdigerweise zeigen die von der Kohlensäure befreiten Gase der Adler- und Schützenhofquelle nahezu gleiches Zerstreuungsvermögen für negative Elektrizität, denn die Spannungsabnahme durch das betr. Gas beträgt in $^1/_2$ Stunde bei der Adlerquelle 89,5, bei der Schützenhofquelle 89,2 Volt (das analoge Gas des Kochbrunnens vermag aber in der gleichen Zeit 144,3 Volt zu zerstreuen).

Um nun zu sehen, ob der Stickstoff ähnlich wie die Kohlensäure die Aktivität gewissermaßen verdünnt, wurde eine größere Menge Kochbrunnengas zunächst von der Kohlensäure befreit. 40 ccm dieses Gases zerstreuten in $^1/_4$ Stunde 60,8 Volt. Nun wurde dies Gas durch zweistündiges Hin- und Herleiten über glühendem Magnesium-Kalkgemisch von der größten Menge des Stickstoffs befreit. Nun aber entluden 40 ccm dieses Gases das ganze Elekrometer, d. h. 185 Volt in 4 Minuten[1]).

Der Stickstoff ist somit in dem Gasgemisch ebenfalls ein mehr oder weniger indifferentes Element, denn die Radioaktivität steigert sich nach seiner Entfernung so stark, daß 185 Volt bereits in 4 Minuten entladen werden.

Es ward dadurch wahrscheinlich gemacht, daß der radioaktive Bestandteil der Thermalquellen selbst wieder ein Gas ist, und es lag nahe, hier eine ähnliche Emanation zu vermuten, wie sie in anderen Quellen von Himstedt u. a. sowie aus wässerigen Lösungen von Radiumbromid, freilich stets nur in sehr geringer Menge, erhalten wurde.

Für die Emanation des Radiumbromids ist es nun charakteristisch, daß sie einerseits allmählich abnimmt und in vier Tagen auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes herabsinkt, und daß sie sich andererseits allmählich in Helium verwandelt. In der Tat ergab es sich, daß das von der Kohlensäure befreite Gas des Kochbrunnens nach viertägigem Stehen nur noch ungefähr die halbe Anzahl Volt zu zerstreuen vermochte wie im Anfang.

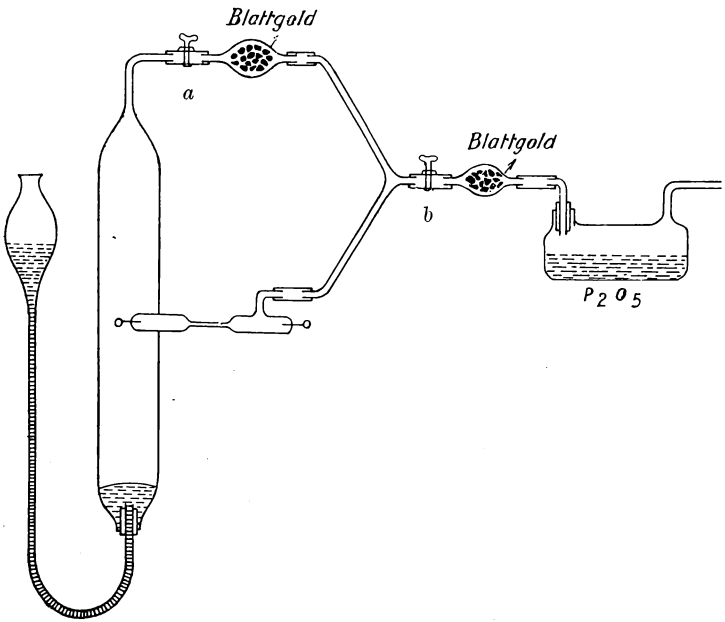
Ich versuchte deshalb den radioaktiven Bestandteil aus dem Gase zu isolieren, um ihn auch spektroskopisch untersuchen zu können. Aus dem von der Kohlensäure befreiten Gas mußte

[1]) Als Stickstoff aus der Luft ebensolange über glühendes Magnesium-Kalkgemisch geleitet wurde, bewirkten 40 ccm desselben nur den normalen Spannungsabfall der Zimmerluft.

dann zuerst der Stickstoff entfernt werden. Um dies möglichst vollständig zu bewirken, habe ich einen Apparat konstruiert, der das Gas automatisch über glühendes Magnesium-Kalkgemisch hin- und herbewegt. Er ist a. a. O. ausführlich von mir beschrieben worden[1]).

Hat man genug vom Stickstoff befreites Gas, so muß es noch etwa 15—20mal den l. c. beschriebenen Kreisprozeß über Kupferoxyd und glühendem Magnesium durchmachen, wobei man

Fig. 5.



durch recht allmähliches Zutropfen von Quecksilber das Gas möglichst langsam über das glühende Kupferoxyd streichen läßt. Schließlich treibt man alles Gas in das eine Reservoir, trennt dies von den anderen Teilen des Apparates ab und setzt nun in der aus Figur ersichtlichen Weise das Reservoir mit der Luftpumpe und einem Plückerschen Rohr in Verbindung.

Zunächst wurde evakuiert, während die Klemmschraube *a* geschlossen, *b* aber geöffnet war. Als das Vakuum des Kathoden-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 17, 1755 (1904).

lichtes aufzutreten begann, wurde *b* geschlossen und nun *a* vorsichtig geöffnet, wobei sich das Plückersche Rohr mit Gas füllte. Dann wurde *a* wieder geschlossen, *b* geöffnet, das Plückersche Rohr von neuem evakuiert, in der oben angegebenen Weise wieder mit Gas gefüllt und nochmals evakuiert.

Als nun das Vakuum auf 2—3 mm gekommen war, schmolz ich das Plückerrohr ab. Es zeigte ein Spektrum, das von einem analog aus Luft gewonnenen nicht zu unterscheiden war, in der Hauptsache also aus Argonbanden bestand. Auch nachdem das Rohr längere Zeit gelegen hatte, konnten Heliumlinien nicht entdeckt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Linien der Emanation und des Heliums von Argonbanden verdeckt werden. Jedenfalls muß es versucht werden, auch das Argon von dem radioaktiven Gas zu trennen, vielleicht gelingt dies mit flüssiger Luft.

Es ist aber auch möglich, daß hier ein radioaktives Gas vorliegt, das nicht mit der eigentlichen Radiumemanation identisch ist. Da die Wiesbadener Thermen fortwährend Gas ausströmen, so besitzt man in ihnen eine stetig laufende Quelle desselben, und ich will versuchen, seine Eigenschaften und Umwandlungen eingehend zu studieren.

Chemische Wirkungen (z. B. Bildung von Ozon aus Sauerstoff) konnten bisher noch nicht mit konzentriertem radioaktiven Gas beobachtet werden.

V. Das Wasser der Quellen.

Da das Wasser seine Eigenschaft, radioaktiv zu wirken, vermutlich demselben Bestandteil verdankt, den das Gas enthält, so müßte man ihn — da er gasförmiger Natur und gegen Hitze ungemein beständig ist — durch Auskochen aus dem Wasser entfernen können. Das gelingt in der Tat ziemlich vollständig, und ich hoffe diese einfache Methode zu noch größerer Vollkommenheit ausarbeiten zu können: In eine Kochflasche wurde soviel des zu untersuchenden Wassers gegeben, daß der Hals noch zu $^1/_3$ damit gefüllt war. Dann waren 530 ccm Wasser im Kolben. Er wurde durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung saß ein kurzes gerades Glasrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn, der während des Versuchs geschlossen war. Die andere

Durchbohrung trug ein gebogenes Glasrohr von 6 mm lichter Weite, das mit Gummischlauch und Quetschhahn dem Azotometer angeschlossen wurde. Letzteres war mit Wasser angefüllt und tauchte mit seinem unteren Teil in einen größeren Kühlbottich mit Wasser. Nachdem alles mit Ligaturen gesichert und der Quetschhahn zum Azotometer geöffnet war, wurde das Wasser in der Kochflasche erhitzt, während die Birne des Azotometers recht tief gestellt war. Wenn das Wasser zu kochen anfängt, wird die Flamme etwas kleiner gemacht und nun das Wasser 20 Minuten im Sieden erhalten. Dann wurde der Gummischlauch zwischen Azotometer und Kochkolben durch den Quetschhahn rasch verschlossen und gleichzeitig der Quetschhahn geöffnet, der am Schlauch des zweiten Rohres im Stopfen saß.

Zunächst wurde das zurückbleibende Wasser nach Himstedts Methode geprüft und gefunden, daß es zwar sehr wenig, aber doch noch merkliche Mengen von Radioaktivität enthält. Das aus dem Wasser ausgekochte Gas wurde dann getrocknet in den Elektrometerraum gebracht und mit 100 ccm Zimmerluft nachgespült. Es vermochte in 1 Stunde 31,5 Volt zu zerstreuen, wobei das Zerstreuungsvermögen der Zimmerluft bereits abgezogen ist.

Nun wurde bei dem Wasser der anderen Quellen analog verfahren und dieselbe Menge Wasser die gleiche Zeit ausgekocht. Es ergab sich

1. bei einem zweiten Versuch mit Kochbrunnenwasser, daß das ausgekochte Gas in 1 Stunde 32,1 Volt (gegen 31,5 Volt vorher) zu zerstreuen vermochte.

2. 530 ccm Wasser der Adlerquelle 20 Minuten lang ausgekocht und das Gas im Elektrometer geprüft, ergab einen Spannungsabfall von 14,8 Volt in 1 Stunde.

3. 530 ccm Wasser der Schützenhofquelle analog behandelt, lieferten einen Spannungsabfall von 107,9 Volt in $^3/_4$ Stunden.

4. Bei Faulbrunnenwasser wurde in 1 Stunde ein Zerstreuungsvermögen von 22,6 Volt gefunden.

Auffallend ist es, daß die Schützenhofquelle, die wesentlich weniger derselben Salze enthält wie die anderen Quellen, am stärksten radioaktiv ist. Man könnte diese Tatsache gegen eine

von E. Winter[1]) geäußerte Ansicht geltend machen, daß das Wasser der Schützenhofquelle durch Hinzutreten von Süßwasser zu dem Thermalwasser entsteht, denn bisher hörte man, daß die süßen Quellen zwar deutlich radioaktiv sind, aber nicht in sehr hohem Maße. Als Herr Professor A. Schmidt nun aber das Wasser der Süßwasserquellen in Wiesbaden untersuchte, fand er, daß es meist eine sehr bedeutende Radioaktivität besitzt, ein Resultat, das ich bestätigen konnte. Das Marienbrünnchen im Nerotal ist sogar stärker radioaktiv als der Kochbrunnen. Als 530 ccm seines Wassers 20 Minuten lang ausgekocht wurden, vermochte das dabei erhaltene Gas in 1 Stunde 86,3 Volt zu zerstreuen.

Die stärkere Radioaktivität der Schützenhofquelle spricht also nicht gegen die Ansicht von Winter.

In Wiesbaden und Umgebung scheint also viel Radioaktivität aus dem Boden zu entströmen. Es fragt sich nun, woher sie stammt. Der Basalt und die anderen die geologische Lage Wiesbadens bedingenden Gesteine erweisen sich als nicht merklich radioaktiv. Die Radioaktivität muß also entweder aus noch größerer Tiefe stammen oder sich auf dem Wege zur Oberfläche erst erzeugen. Nun setzen aber die Quellen Sinter ab, und in ihm finden wir die Radioaktivität wieder.

VI. Die Sinter und der Rückstand des Wassers.

— „circa margines vero pumicem faciunt aquae", „um die Ränder herum erzeugen die Quellen Bimsstein". Es ist natürlich kein Bimsstein, sondern ein kompliziert zusammengesetzter Sinter, den die Quellen absetzen. Hauptsächlich besteht er aus Eisenoxyd, dessen phosphorsauren, arsensauren und kieselsauren Salzen, sowie aus kohlensaurem Kalk und anderen Bestandteilen. Der kohlensaure Kalk ist, wie Herr Professor Lenk auf meine Bitte feststellte, als Arragonit im Sinter enthalten.

Diese Sinterbildung hat ihre Ursache besonders in zwei Prozessen. Sowie das Wasser mit Luft in Berührung kommt, wird es teilweise oxydiert. Das gelöste Eisenoxydulkarbonat wird oxydiert und scheidet sich als Eisenoxyd und dessen Salze ab. Indem dann weiter die Kohlensäure allmählich aus dem

[1]) **Winter**, l. c., S. 16.

Wasser entweicht, fällt kohlensaurer Kalk u. a. nieder. Da Oxydation und Verlust von Kohlensäure bereits im Quellenbassin beginnen vor sich zu gehen, so erfüllt sich letzteres im Laufe der Zeit mehr und mehr mit einem weichen rotbraunen, wenig bindenden Schlamm. Allmählich verfestigt sich dieser zu einer traubenförmigen Masse, die sich im Sprudelbecken absetzt.

Aus dem Quellenbassin fließt das Wasser durch Kanäle entweder in die Reservoirs der Badehäuser oder in Brunnen. Auf diesem Wege werden weitere Mengen Sinter abgeschieden. Die ganze Eigenart der Sinterbildung läßt sich hier sehr schön verfolgen. Da die Oxydation des Oxydulkarbonates von Eisen wesentlich rascher erfolgt als der Verlust von Kohlensäure, so scheiden sich die Eisenverbindungen in der Nähe der Quelle reichlicher ab als in der Ferne. Je weiter entfernt von der Quelle sich der Sinter absetzt, desto ärmer an Eisenoxyden ist er. Wenn der Kanal recht lang ist, gibt es Stellen, wo der Sinter nur noch sehr wenig durch Eisenoxyd gefärbt ist. In dieser Weise besorgt die Quelle gewissermaßen von selbst eine Fraktionierung der Sinterbestandteile.

In etwas anderer Art findet die Sinterbildung in den großen Reservoirs der Badehäuser statt. Hat das Wasser ein solches Reservoir angefüllt, so kommt es zur Ruhe. Die feinen suspendierten Eisenverbindungen setzen sich wieder und bilden eine Schicht auf dem Boden. An der Oberfläche aber entsteht infolge eines Verlustes an Kohlensäure eine graue Decke von Karbonaten, besonders des Calciums. Im Anfang ist sie so dünn und so zusammenhängend, daß sie, ohne zu zerreißen, kleinen Wellenbewegungen des Wassers folgen kann. Unter günstigen Bedingungen kann diese Haut zu einer Kruste von 1—2 cm Dicke werden. Dann treten auf ihr noch Effloreszenzen von Kochsalz auf. Durch Ablassen und Zufließen von reinem Thermalwasser wird aber allmählich der Zusammenhang der Haut gestört, und sie fällt in größeren oder kleineren Bruchstücken auf die Schicht der Eisenverbindungen. Das Kochsalz löst sich wieder auf, und aus dem neu zufließenden Wasser fällt der Eisenoxydschlamm auf die Kalktafeln und bildet von neuem eine Schicht. Oben aber bildet sich eine neue Decke von kohlensaurem Kalk, die nach einiger Zeit wieder auf die Eisenoxydschicht fällt. So entsteht auf dem

Boden des Reservoirs ein Sinter, der abwechselnd aus dünnen Lagen von hellen und dunklen Platten besteht und im Bruch aussieht wie Achat.

In derselben Folge, wie oben angegeben, scheiden sich die Eisen- und Kalkverbindungen beim Eindampfen des Thermalwassers ab; zuletzt kristallisiert das Kochsalz in Würfeln aus.

Die Sinterbildung soll auch vom Standpunkt der Phasenlehre eingehend betrachtet werden.

Wie zu erwarten war, sind auch die Sinter radioaktiv, und sie bleiben es im Gegensatz zum Gas und Wasser auch längere Zeit. Eine Probe eines stark kalkhaltigen Sinters, der vor 14 Jahren aus dem Sprudelbassin des Kochbrunnens ausgebrochen worden war und seit der Zeit an einem trockenen Orte gelegen hatte, vermochte in 1 Stunde noch 8 Volt zu zerstreuen, nach Abzug der Zerstreuung der Zimmerluft in der gleichen Zeit. Vielleicht befinden sich im Sinter kleine Mengen einer festen radioaktiven Substanz (Radiumsalz?). Ich will deshalb große Mengen des Sinters auf die radioaktive Substanz hin verarbeiten lassen.

Interessant war es zu erfahren, ob der die Aktivität bedingende Bestandteil des Sinters mehr bei den Eisen- oder bei den Kalkverbindungen bleibt. Da sich erstere vorzugsweise in der Nähe des Sprudelbeckens, letztere weiter davon entfernt abscheiden, wurden Sinter geprüft, die zu gleicher Zeit in verschiedenen Entfernungen aus einem Kanal entnommen wurden. Der erste, unmittelbar am Abfluß der Quelle entnommene, zerstreute (in Menge von 125 g) in 1 Stunde 42,7 Volt; der zweite, 16 m vom Abfluß ausgehobene aber vermochte bei gleicher Menge 78,4 Volt zu zerstreuen.

Wie steht es nun mit den Bestandteilen, die im Wasser gelöst bleiben? Um sie zu prüfen, dampfte ich so viel Kochbrunnenwasser ab, daß ich 125 g festen Rückstand erhielt. Dieser entlud in 1 Stunde indessen nur 4,4 Volt, ist also wesentlich schwächer radioaktiv als der Sinter.

Damit sind die Hauptumrisse des Arbeitsgebietes gekennzeichnet. Ich beabsichtige nunmehr in besonderen Untersuchungen die einzelnen Fragen eingehend zu behandeln.

Noch sei beim Wasser auf eine andere Frage hingewiesen, die nunmehr in einem ganz neuen Lichte erscheint. Schon

Plinius berichtet in seiner historia naturalis lib. 31, cap. 2, sect 17: „Sunt et Mattiaci in Germania fontes calidi trans Rhenum, quorum haustus triduo fervet". Drei Tage bleibt freilich das Thermalwasser nicht warm, aber in älteren und neueren Werken kehrt immer die Behauptung wieder, das Wasser erkalte langsamer als eine künstliche Salzlösung gleicher Konzentration.

Als Kastner[1]) 1823 diese Erscheinung messend verfolgte, fand er, daß das Thermalwasser „unter übrigens genau gleichen Bedingungen bedeutend langsamer erkaltet als reines Wasser und als Salzwasser von demselben Eigengewichte". Dies Resultat wurde von Gmelin[2]) bestritten, indessen fand Thomae[3]) bei erneuten kalorimetrischen Messungen Kastners Resultat als richtig. Nach ihm gebraucht

$1^1/_2$ Maß Thermalwasser zur Abkühlung von 50° auf $^1/_2$° R. 2 St.
$1^1/_2$ „ Regenwasser „ „ „ „ „ „ $1^1/_4$ St.

Der Rückstand von $1^1/_2$ Maß Thermalwasser, in $1^1/_2$ Maß Regenwasser gelöst, auf 50° erwärmt und im Kalorimeter abgekühlt, gebrauchte, um von 50° auf $^1/_2$° R, abgekühlt zu werden, 1 Stunde und 40 Minuten.

Nun wissen wir einerseits, daß Radiumemanation sich unter abnorm hoher Wärmeentwickelung zersetzt, und andererseits, daß die Radioaktivität des Wiesbadener Thermalwassers sehr rasch abnimmt, wenn es ausgeschöpft ist, daß sich also die im Wasser enthaltene Emanation fortwährend umwandelt. Möglicherweise ist das langsamere Erkalten des Thermalwassers ganz oder z. T. auf die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung der Emanation zurückzuführen.

Freilich muß diese Frage von neuem experimentell studiert und festgestellt werden, ob nicht vielleicht exothermische chemische Prozesse beim Erkalten des Wassers mitwirken.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von den Herren Albert Glücksmann und stud. W. Kobbe in dankenswerter Weise unterstützt.

---

[1]) Rullmann, Wiesbaden und dessen Heilquellen. 1823.
[2]) Bemerkungen über Wiesbadens Heilquellen. 1825.
[3]) Medizinische Jahrbücher für das Herzogtum Nassau, 1843, S. 236

Die Arbeiten an den Quellen wurden wesentlich durch das Entgegenkommen des Magistrates und der Kurverwaltung von Wiesbaden gefördert. Ich möchte diesen Behörden, insbesondere Herrn Magistratsrat E. Winter und Herrn Kurdirektor v. Ebmayer auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen verbindlichst danken.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: 36

Autor(en)/Author(s): Henrich Ferdinand

Artikel/Article: Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und ihre Radioaktivität 177-199