

Universitätsbibliothek Karlsruhe

IV A 6822

Engler, Carl

Beiträge zur Kenntnis

**Karlsruhe
1906**

Wihl. Augen d. Reg. R. Moltkestr. 25

Beiträge zur Kenntnis
der
Radioaktivität der Mineralquellen.

S o n d e r a b d r u c k

aus der Festschrift des Naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe
zur Feier der Goldenen Hochzeit Ihrer Königlichen Hoheiten des
Großherzogs und der Großherzogin von Baden.

Von

Dr. C. Engler
Geheimerat.

Nach einem am 17. November 1905 im Vereine gehaltenen Vortrage.
Mit Ergänzungen durch neuere Versuchsergebnisse.

KARLSRUHE.

Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei.
1906.

IV A
6822

Beiträge zur Kenntnis
der
Radioaktivität der Mineralquellen.

S o n d e r a b d r u c k

aus der Festschrift des Naturwissenschaftlichen Vereins Karlsruhe
zur Feier der Goldenen Hochzeit Ihrer Königlichen Hoheiten des
Großherzogs und der Großherzogin von Baden.

Von

Dr. C. Engler
Geheimerat.

Nach einem am 17. November 1905 im Vereine gehaltenen Vortrage.
Mit Ergänzungen durch neuere Versuchsergebnisse.

KARLSRUHE.
Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei.
1906.



IV 7 6 8 2 2

Als Liebig von seinem Arzte, Obermedizinalrat Dr. Pfeifer, einst geraten wurde, zur völligen Beseitigung der Nachwirkungen eines Beinbruches das Bad Gastein zu besuchen, meinte er ablehnend¹: „Das Wasser habe ich ja untersucht und gar keinen besonderen chemischen Bestandteil darin gefunden, der eine Heilkraft entwickeln könnte.“ Der Arzt bestand aber auf seinem Rat, Liebig ging nach Gastein und kam geheilt zurück, worauf er jenem bemerkte, „chemische Ursachen kann das nicht haben, nur physikalische; es müssen magnetisch-elektrische Verhältnisse obwalten, welche so heilsam einwirken“. In der Tat, auch diesmal hatte der Altmeister recht, denn sind es auch in vielen Quellen, wie z. B. Karlsbad, Wiesbaden, Epsom, Kreuznach, Kissingen, Adelheidsquelle, Griesbach u. a. m., jedenfalls in erster Reihe die darin gelösten Salze mit Gehalt an Glaubersalz, Bittersalz, Eisen-, Jod-, Brom-, Schwefel- u. a. Verbindungen, auf denen ihre heilkräftige Wirkung beruht, so gibt es doch auch eine große Zahl von Mineralquellen, deren therapeutischer Wert auf solche Bestandteile entweder gar nicht oder doch nur zum Teil zurückzuführen ist, zu denen vor allem eine ganze Reihe von Thermalwassern, wie die von Gastein, Baden-Baden, Wildbad, Badenweiler, Battaglia, Bath, Plombières und sehr viele andere Thermal- und Mineralquellen, zu zählen sind, weil sich in denselben nur wenig oder gar keine Substanzen finden, die als Ursache ihrer Heilwirkungen angesehen werden können. Seit der Entdeckung des Radiums und der Erkenntnis der Tatsache,

¹ v. Völderndorff „Harmlose Plaudereien eines alten Münchners“ N. F. p. 287.

daß die von ihm ausgestossene Emanation fast überall in der Erdkruste zu finden, aber in den einzelnen Teilen derselben, so insbesondere auch in den Mineralquellen, sehr verschieden verteilt ist, befestigte sich immer mehr die Ansicht, daß sehr viele Heilquellen ihre Wirkung dem Radium, richtiger wohl der in dem Wasser derselben gelösten Emanation und der von dieser ausgehenden elektrischen Strahlung verdanken. Es ist doch auch wohl kaum nur ein Zufall, daß gerade viele Quellen, deren Wasser besonders arm an wirksamen „chemischen Bestandteilen“ sind, sich aber dafür durch hohe Radioaktivität auszeichnen, zu den altberühmtesten Gesundbrunnen gehören. Im Laufe der Jahrhunderte und Jahrtausende hat der Mensch auf dem Wege des Probierens und rohester Empirie doch allmählich — das lehrt auch die geschichtliche Entwicklung der Arzneimittellehre — herausgefunden, was ihm gut tut und für bestimmte Leiden und Gebrechen Heilung bringt.

An einzelnen Heilquellen hatte man zwar schon vor langer Zeit gewisse Symptome „elektrischer“ Eigenschaften wahrgenommen¹, so insbesondere an denen von Gastein (1828) durch Baumgärtner und Marian Roller in bezug auf die raschere elektrolytische Zersetzung und die Bildung von relativ größeren Mengen von Wasserstoff als bei gewöhnlichem Wasser, ferner auch durch Scoutetten, welcher glaubte, gefunden zu haben, daß die Mineralwasser, z. B. das von Plombières, im Gegensatz zu gewöhnlichem Bachwasser elektronegativ seien, u. a. Aber diese vereinzelten, zum Teil auch nur von Dilettanten gemachten Wahrnehmungen, fanden keine Beachtung bei der zünftigen Wissenschaft, und es ging, wie es schon so oft gegangen ist: man sieht den Grund nicht ein und glaubt es nicht.

Nun kam das Radium. Nachdem Becquerel im Jahre 1896 die Uranstrahlen (Becquerelstrahlen) entdeckt hatte, gelang bald darauf dem Ehepaar Curie die Isolierung des Radiums und der Nachweis der Existenz eines zweiten radioaktiven Elementes, des Poloniums; weitere folgten: das Radiotellur von Marckwald, das Actinium von Debierne, das Emanium von Giesel, das Radioblei von K. Hofmann, in neuester Zeit das Radiothor von Elster und Geitel, und unabhängig von diesen von Hahn und

¹ Siehe bei Laborde „Le Radium“ Nr. 1, S. 2 u. 3.

Sackur, und andere mehr¹, deren Reihe noch nicht abgeschlossen ist. Daß das Uran selbst ebenfalls radioaktive Eigenschaften, wenn auch viel schwächere, besitzt, war von Anfang an bekannt. Ob dies auch vom reinen Thor gilt, ist neuerdings sehr fraglich geworden. Indessen scheint die Radioaktivität, wenn auch nur in minimalem Grade, auch bei anderen Metallen viel verbreiteter zu sein, als man bisher angenommen hatte.

Weitaus am besten studiert ist von den radioaktiven Stoffen das Radium, über welches eingehende Untersuchungen, außer von seinen Entdeckern, insbesondere vorliegen von Ramsay, welcher dessen Umwandlung in Helium entdeckte, von Crookes, J. J. Thomson, Rutherford und Soddy, die es uns vor allem in seinem physikalischen Verhalten und seinen Zerfallstadien kennen lehrten, von Elster und Geitel, denen wir die Kenntnis seiner allgemeinen Verbreitung und der Methoden seiner Auffindung und genauen Bestimmung verdanken u. A. Ein ganzes Heer von Physikern und Chemikern wandte sich in der Folge diesem neuen Mysterium der Wissenschaft zu und suchte zur Aufklärung des über demselben schwebenden geheimnisvollen Dunkels beizutragen. Auch die medizinische Wissenschaft lenkte in Erkenntnis der therapeutischen Bedeutung des neuen Stoffes demselben ihre Aufmerksamkeit zu.²

Reiht sich das Radium in seinem allgemeinen chemischen Verhalten den Elementen Calcium, Strontium und Barium an, so unterscheidet es sich von diesen und auch von allen übrigen Elementen aber aufs frappanteste durch seine Eigenschaft starker Strahlung, der es seinen Namen verdankt (radiare, strahlen). Es strahlt Licht aus, doch ist dies, wie die beiden Huggins festgestellt haben, kein Eigenlicht, sondern, wie das spektrale Verhalten beweist, Licht des durch lichtlose Strahlung zum Leuchten

¹ Inwieweit Polonium und Radiotellur, Actinium und Emanium sich voneinander unterscheiden, ist noch nicht sicher festgestellt.

² Verfasser wurde durch einen ihm übertragenen referierenden Vortrag über die Radiumfrage in der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker (Frühjahr 1904) auf dieses neue Gebiet geführt. Zufolge eines Auftrages der Großherzogl. Badischen Regierung, die Badener Thermen einer erneuten genauen chemischen Analyse zu unterwerfen und dabei auch deren Radioaktivität festzustellen, wurden seine Untersuchungen speziell auf die Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Aktivität der Mineralquellen im allgemeinen gelenkt.

gebrachten Stickstoffs der umgebenden Luft. Dagegen findet eine fortwährende direkte Ausstrahlung von Wärme statt, deren Menge ungefähr 100 Wärmeeinheiten pro Gramm und Stunde beträgt. Die Temperatur des Radiumpräparats selbst ist stets etwa 3° höher als die seiner Umgebung und mit einem kleinen Quantum desselben ließe sich ein ganzes Zimmer dauernd heizen. Wir haben somit in dem Radium gewissermaßen ein ewiges Lämpchen, das nie gespeist und einen kleinen Ofen, der nie geheizt zu werden braucht.

Die charakteristischsten Strahlen radioaktiver Stoffe bilden indessen die „Becquerelstrahlen“. Sie treten geradlinig aus, sind aber nicht homogen, können vielmehr durch die Wirkung des magnetischen Feldes in drei Strahlengruppen zerlegt werden: die α -Strahlen, die gleich den Kanalstrahlen aus positiv geladenen Korpuskeln der Größenordnung des Wasserstoffatoms bestehen und über 95 Proz. der Gesamtstrahlung ausmachen, die den Kathodenstrahlen nahestehenden β -Strahlen, aus negativen Korpuskeln niedriger Größenordnung als die Atome ($\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{2000}$ eines Atoms Wasserstoff), den Elektronen, gebildet, und die den Röntgenstrahlen entsprechenden γ -Strahlen.

Außer diesen Strahlen gibt das Radium eine Emanation ab, welcher alle wesentlichen Eigenschaften eines Gases zukommen. Sie verbreitet sich durch Diffusion in der Luft und in anderen Gasen, läßt sich durch Abkühlung verdichten, ist in Wasser, auch in anderen Flüssigkeiten, löslich und kann aus diesen durch Erhitzen wieder ausgetrieben werden. In einer emanationhaltigen Luft sinkt deren Menge in 3,7 Tagen auf die Hälfte herab, erhält sich aber auf gleicher Höhe, wenn das Radiumpräparat mit der Luft in Berührung bleibt, durch Nachbildung einer der zerfallenen Emanation entsprechenden Menge.

Indem die Emanation als solche verschwindet, „abklingt“, verwandelt sie sich in „induzierte Aktivität“ um, die sich gleich einem Hauch oder Rauch auf festen Körpern niederschlägt; in verstärktem Maße, wenn diese negativ geladen sind. Man kann auf diese Weise durch Einbringen eines auf etwa — 2000 Volt geladenen Bleidrahtes die induzierte Aktivität auf letzterem sammeln und wie einen festen Niederschlag, am besten mittels eines mit Ammoniak getränkten Lederlappens, abwischen. Aber auch die induzierte Aktivität klingt ab, und zwar sinkt sie in

ca. einer Stunde auf die Hälfte herab. Nach Durchlaufung einer Reihe weiterer Zerfallstadien bildet sie als Endprodukt in der Hauptsache Helium. Die meisten Übergänge von einem Zerfallstadium in ein folgendes sind mit Emission von Strahlen verbunden, wodurch der Mechanismus des Gesamtabbaues des Radiums (α -, β -, γ -Strahlung, Emanation und deren Zerfallphänomene) zu einem sehr komplizierten Vorgang wird.

Bei Unterscheidung verschiedener radioaktiver Stoffe ist man ganz besonders auf die Feststellung dieser Zerfallstadien angewiesen, da die einzelnen derselben gerade durch die „Lebensdauer“ ihrer Zerfallprodukte charakterisiert und diese mittels des Elektroskopes leicht zu beobachten sind. Verschwindet von der Radiumemanation in 3,7 Tagen und von der daraus gebildeten induzierten Aktivität in einer Stunde die Hälfte, so klingt z. B. die Emanation des Radiothors schon in einer Minute auf die Hälfte ab, während seine induzierte Aktivität wieder viel beständiger ist und etwa $11\frac{1}{2}$ Stunden gebraucht, um sich um die Hälfte zu vermindern. Auch die Zahl der Zerfallstadien ist für die einzelnen radioaktiven Elemente verschieden.

Eine plausible Vorstellung über die Ursache der Strahlung radioaktiver Stoffe können wir uns nur bilden auf Grund der Annahme einer Selbstzersetzung der Atome derselben, deren aufgespeicherte sehr große innere Energie — etwa wie bei endothermen Verbindungen — in einem fortwährend verlaufenden Prozeß der Entladung begriffen ist. Während aber die Geschwindigkeit des Verlaufs chemischer Reaktionen durch Änderung der äußeren Bedingungen variiert werden kann, läßt sich der Gang dieser Strahlung nicht beeinflussen. Wenn man deshalb nach bisheriger Definition als Elemente solche Stoffe bezeichnet, die wir mit keinen Mitteln zerlegen können, so trifft diese Definition insofern auch noch auf die radioaktiven Stoffe zu, als diese in der Tat nicht nach Willkür des Experimentators zerlegt und in der Geschwindigkeit dieses Vorganges verändert werden können, dieselben vielmehr lediglich einer freiwilligen Zersetzung unterliegen. Dabei nehmen wir an, daß einzelne Atome des Elementes aus Ursachen, die wir nicht kennen, explosionsartig zerplatzen und dabei Energiestrahlen und Emanation ausspielen. Die Geschwindigkeit der ausgeschleuderten Korpuskeln ist verschieden; die der α -Strahlen etwa 10 Proz.,

die der β -Strahlen 80—95 Proz. der Lichtgeschwindigkeit. Damit im Zusammenhang sowie mit der Masse der Korpuskeln steht ihr Durchdringungsvermögen, das für die γ -Strahlen größer ist als für die β -Strahlen und für diese wiederum erheblich größer als für die α -Strahlen. So wird die Intensität der Strahlung nach Rutherford um die Hälfte reduziert beim Durchgang der

α -Strahlen durch ein Aluminiumblech von 0,0005 cm Dicke

β -Strahlen	"	"	"	"	0,05	cm	"
-------------------	---	---	---	---	------	----	---

γ -Strahlen	"	"	"	"	8,0	cm	"
--------------------	---	---	---	---	-----	----	---

Je dichter die Metalle und überhaupt die Materialien, desto weniger durchlässig sind sie.

Zu den charakteristischen Eigenschaften der von dem Radium ausgehenden Becquerelstrahlen gehört auch die Erregung der Fluoreszenz beim Auftreffen auf den Röntgenschirm, eine mit Platincyanbarium bestrichene Fläche, welcher dadurch hellgrün aufleuchtet, oder auf einen mit Sidotblende überzogenen Schirm, der dadurch ebenfalls aufleuchtet und das sogenannte Scintillieren zeigt. Dabei geht von den getroffenen Stellen ein kleiner Sprühregen heller Funken aus. Auch andere Stoffe, wie z. B. Quarz, Flußspat, gewisse Sorten Glas (besonders Thüringer), das dadurch eine wieder von selbst verschwindende violettbraune Farbe annimmt, werden durch Bestrahlung leuchtend, ganz besonders der Diamant, den man dadurch von Imitationen unterscheiden kann.

Ähnlich den Röntgenstrahlen und den ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts zeigen auch die Radiumstrahlen photochemische Wirkung. Diese ist es ja auch gewesen, welche bei der Untersuchung des Verhaltens der Uransalze gegen lichtempfindliche Platten zur Entdeckung der Becquerelstrahlen und in weiterer Folge zur Auffindung des Radiums geführt haben. Man kann dieses Verhalten bis zu einem gewissen Grade zur Beurteilung der Stärke der Radioaktivität benützen, da eine photographische Platte bei völliger Abhaltung gewöhnlichen Lichts um so mehr geschrägt wird, je reicher an radioaktiver Substanz und je radioaktiver der zur Einwirkung auf die Platte gebrachte Stoff ist. Es lassen sich auf diese Weise vollständige Lichtbilder, sogenannte „Radiographien“ erzeugen, bei denen ähnlich wie bei Röntgenphotographien, nur weniger deutlich, die durchlässigeren Teile auf dem positiven Bilde entsprechend heller erscheinen.

Außer dieser zersetzen Wirkung auf die Silberverbindungen der lichtempfindlichen Platte zeigen die Radiumstrahlen noch eine ganze Reihe anderer chemischer Wirkungen: Wasser zerfällt in seine Elemente, jedoch merkwürdigerweise unter Entwicklung von etwas weniger als 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Wasserstoff; Jodoform scheidet Jod aus, Papier wird gelb und brüchig usw.

Besonderes Interesse, zumal im Hinblick auf die therapeutische Verwertung des Radiums und seiner Emanation, nimmt seine physiologische Wirkung in Anspruch. Die Haut wird durch Radiumbestrahlung heftig angegriffen, „verbrannt“, und Professor Curie zog sich, noch ohne Kenntnis dieser Wirkung, eine nur sehr langsam heilende Hautwunde dadurch zu, daß er ein Radium-präparat einige Stunden ohne besonderen Schutz in der Tasche bei sich trug. Vor das geschlossene Auge gehalten, wird ein Lichtschein erzeugt, der auch von der Schläfe und dem Hinterkopf aus eintritt, indessen nicht infolge direkter Bestrahlung der Netzhaut, sondern indirekt durch fluoreszierendes Aufleuchten der Augenflüssigkeit. Bei längerer Einwirkung auf das Gehirn treten Lähmungserscheinungen auf, so daß Versuche dieser Art mit Vorsicht durchzuführen sind. — In stark radioaktivem Wasser sterben Fische, ebenso bei direkter Bestrahlung des Kopfes, Mäuse, kleine Vögel, Schmetterlinge u. a. kleine Tiere; Schmetterlingspuppen und Eier büßen ihre Entwicklungsfähigkeit ein. Besonders wichtig ist aber die experimentell nachgewiesene bakterizide Wirkung, da daraus auch auf die Möglichkeit einer Vernichtung von Krankheitserregern geschlossen werden kann. So glauben hervorragende Fachmänner schon günstige Wirkungen gegenüber Hautkrankheiten, Krebs, Rheumatismus, auch gegen Tollwut u. a. konstatiert zu haben; doch sind die Erfahrungen in dieser Richtung noch keineswegs abgeschlossen.¹

Erreichen die Radiumstrahlen auch nicht die Intensität der Röntgenstrahlen — was übrigens in vielen Fällen nur ein Vorteil sein kann — und werden sie in der Chirurgie für Durchleuchtungszwecke die letzteren deshalb voraussichtlich auch nie ersetzen können, so zeichnen sie sich für andere Heilzwecke durch ihre milde Wirkung und ihr infolgedessen relativ tieferes Eindringen

¹ Siehe darüber F. Bérnard (Bull. gén. d. Therapeut. 1906, Bd. 151 S. 582. Chem. Ztg. 1906, Rep., S. 210). Ferner Stegmann & Just (Wien. Klin. Wochenschrift 1906 No. 25).

ohne gleichzeitig zerstörende Wirkung aus, vor Allem aber auch durch die Leichtigkeit und möglichen Vielartigkeit der Applikation: durch Bestrahlen mittels aufgelegter Radiumpräparate, Injektion radioaktiver Flüssigkeiten, Trinken natürlich aktiver Mineralwasser, Inhalieren emanationshaltigen Gases, Bäder etc.

Eine der eigentümlichsten Eigenschaften der Radiumstrahlen besteht aber darin, daß sie die von ihnen getroffene Luft, auch andere Gase, elektrisch leitend machen. Ein in solche Luft gebrachtes geladenes Elektroskop verliert also seine Ladung, die Blättchen sinken zusammen. Dabei bilden sich durch die Wirkung der Strahlen aus einem kleinen Teil (nur etwa ein Millionstel) der gewöhnlichen Gasmoleküle positiv- und negativ-elektrisch geladene neue Aggregate, die komplexer Natur aber auch Atome sein können, und die trotz ihrer relativ geringen Anzahl ausreichen, um die Entladung eines in dem Gase befindlichen geladenen Körpers zu vermitteln. Man bezeichnet diese Teilchen gewöhnlich als Jonen, obgleich sie mit den gewöhnlichen Jonen dissoziierter Lösungen nichts zu tun haben. Nach ihrer Bildung bleiben sie nur kurze Zeit erhalten und gleichen sich nach wenigen Minuten aus.

Da die Geschwindigkeit der elektrischen Entladung abhängt von der Zahl der Elektrizitätsträger, diese letzteren aber wieder von der Intensität der Strahlung, so besitzt man in der Schnelligkeit der Entladung eines Elektroskopes durch das Medium eines durch Radiumstrahlen ionisierten Gases ein Mittel zur Beurteilung und Messung der Stärke der Radioaktivität. So lange ein Gas unter der Einwirkung derselben Strahlenquelle sich befindet, bleibt auch seine Ionisierung und Leitfähigkeit erhalten.

Bei der Bestimmung der Radioaktivität verschiedener Stoffe muß nun aber berücksichtigt werden, daß die gewöhnliche atmosphärische Luft schon eine geringe zerstreuende Wirkung besitzt. War man früher geneigt, diese Leitfähigkeit auf einen Gehalt der Luft an suspendierten kleinen Flüssigkeits- oder auch festen Teilchen wie Wasserdampf, Staub etc. zurückzuführen, so wiesen demgegenüber Elster und Geitel neuerdings nach, daß solche Suspensionen im Gegenteil die Leitfähigkeit verringern und daß auch ganz reine normale Luft an sich schon stets etwas ionisiert ist, also eine langsame Entladung des Elektroskopes herbeiführt.

Als Ursache erkannten sie die Anwesenheit von Emanation in der Atmosphäre, in welche sie durch Diffusion aus Bodenluft und in diese aus radioaktiven Bestandteilen der Erde gelangt. Letztere ist an verschiedenen Stellen je nach dem Gehalt der Materialien an radioaktiven Stoffen von sehr variabler Aktivität und dementsprechend natürlicherweise auch die damit in Berührung oder in Kommunikation stehende Luft. So findet denn auch in der Luft von Kellern, des Bodens, der Höhlen usw. unter Umständen starke Anreicherung der Radioaktivität statt, wie z. B. in der Baumannshöhle, deren Luft 7 bis 8 mal so aktiv ist, als die der freien Atmosphäre.

Aber auch abgesehen von lokaler Beeinflussung durch radioaktives Material der Erdkruste zeigen sich noch andere größere Verschiedenheiten. So z. B. findet in der Nähe des Meeres und auf großen Höhen raschere Entladung des Elektroskopes statt, als in gewöhnlicher Luft der Ebene. Und merkwürdigerweise scheinen, da das negativ geladene Elektroskop rascher entladen wird als das positiv geladene, auf den Höhen die positiven Elektrizitätsträger, welche die negative Elektrizitätsladung zerstreuen, viel reichlicher gebildet zu sein, als deren negative Antipoden. Man führt diese hohe Leitfähigkeit auf die Wirkung der schon in den hohen Luftsichten stark absorbierten ultravioletten Strahlen der Sonne zurück, wobei positive Träger entstehen.

Anders die hohe Leitfähigkeit der Luft gegenüber negativer Ladung in der Nähe des Meeres. Sie ist hier wahrscheinlich die Folge des Aufprallens der salzigen Teilchen des Meerwassers wobei nach einem Befunde Lenards vorwiegend positive Träger erzeugt werden, während reines, salzfrees Wasser dabei negative Träger liefert. Daher die erheblich stärkere Leitfähigkeit der Seeluft für negative Ladungen, der Luft in der Nähe von Wasserfällen dagegen für positive.

Die Bestimmung der Radioaktivität.

Die Stärke der Radioaktivität natürlicher Stoffe kann bei kräftiger Aktivität zwar annähernd nach deren Wirkung auf lichtempfindliche Platten, für stark aktive Präparate auch schon nach der Luminiszenzwirkung auf den Röntgenschirm beurteilt werden, für genauere,

Messungen von schwachaktivem Material eignet sich jedoch nur die Bestimmung aus der durch Strahlung und Emanation herbeigeführten Leitfähigkeitszunahme der Luft, die sich mittels eines empfindlichen Elektroskopes mit solcher Schärfe feststellen läßt, daß man dabei noch die Anwesenheit des 150 000sten Teils derjenigen Quantität erkennen kann, die mittels des Spektralapparates noch wahrnehmbar ist.

Für solche Messungen kommen selbstverständlich möglichst empfindliche Elektroskope zur Anwendung, am meisten wohl das Exnersche, welches für die vorliegenden speziellen Zwecke von Elster und Geitel verbessert wurde. Aus der Geschwindigkeit, mit welcher das Elektroskop in einer emanationshaltigen durch die ausgesandten Becquerelstrahlen leitend gewordenen Luft entladen wird, beurteilt man unter Zugrundelegung bestimmter, unten näher zu beschreibender Normalien die Stärke der Radioaktivität der bestrahlten Luft und daraus auch diejenige des Materials, welches mit der Luft in Berührung war.

Bestimmung der Radioaktivität des Wassers von Thermalquellen und anderen Mineralquellen. Zur Bestimmung der Radioaktivität eines Wassers kann man entweder nach dem Vorgange von J. J. Thomson, von Himstedt, Mache u. A. einen Luftstrom durch dasselbe hindurchleiten und darauf, da die Emanation wie jedes gelöste Gas von der durchströmenden Luft aufgenommen und mit fortgeführt wird, die Leitfähigkeit dieser Luft mittels des Elektroskopes feststellen, oder aber man kann das radioaktive Gas, um dessen Leitfähigkeit zu bestimmen, nach einer von Henrich benützten Methode durch Kochen des Wassers austreiben und in einem Behälter sammeln, oder endlich wird nach einem vom Verfasser in Gemeinschaft mit H. Sieveking zuerst angewendeten Prinzip das zu untersuchende Wasser in einem Blechbehälter mit dem Mehrfachen seines Volumens Luft durchgeschüttelt und dann die Leitfähigkeit dieser letzteren ermittelt. Da die auf wiederholter Zirkulation eines gleichen Volumens Luft durch das zu untersuchende Wasser basierte Messung der Leitfähigkeit mit ziemlichen Umständen verbunden ist und eine große Apparatur erfordert, auch relativ viel Zeit in Anspruch nimmt, ohne dabei besondere Gewähr für größere Genauigkeit zu bieten, wandten wir uns, nachdem wir einige Zeit nach der Zirkulationsmethode

gearbeitet hatten, der ausschließlichen Benutzung des in folgendem geschilderten Apparates¹ zu.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man in einem geschlossenen Behälter aus Metall eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers mit Luft kräftig durchschüttelt, so daß die Emanation zum Teil aus dem Wasser in die Luft übergeht und sich ein Gleichgewicht zwischen Wasser, Luft und Emanation herstellt, worauf man durch Einsenken des Zerstreuungskörpers eines Elektroskopes und Laden des letzteren die Leitfähigkeit der Luft ermittelt. Letztere muß um so leitender sein, je mehr Emanation sie aufgenommen hat, d. h. je radioaktiver das Wasser ist.

In beistehender Figur 1 ist der Apparat abgebildet: A ist eine Kanne aus Messingblech, außen am besten vernickelt, von 22 cm Durchmesser und 25 cm Höhe des zylindrischen Teils. Der konische Deckel ist 3 cm hoch und trägt den 6 cm weiten, 1,6 cm hohen Hals, auf dem der Deckel d sitzt. Letzterer ist massiv gehalten und dient zugleich als Fuß des aufgesetzten Elektroskops Exnerscher Konstruktion, in der von Elster und Geitel für vorliegende Zwecke abgeänderten Form. Der vertikale Stiel mit den Aluminiumblättchen hängt oben in einem isolierenden Bernsteinstopfen und verlängert sich nach unten in den Leitungsdräht, an den man bei a durch Bajonettverbindung den Zerstreuungskörper c anhängen kann. Hahn h hat den Zweck, für den Fall, daß in Folge Kohlensäuregehaltes beim Schütteln Überdruck in der Kanne entsteht, ein entsprechendes Quantum Wasser abzulassen. Der Gesamtinhalt der Kanne beträgt 10 Liter.

Für Durchführung einer Messung wird zunächst der Normalverlust bestimmt. Dazu gibt man bei abgenommenem Elektroskop 1 Liter destillierten oder eines anderen inaktiven Wassers in

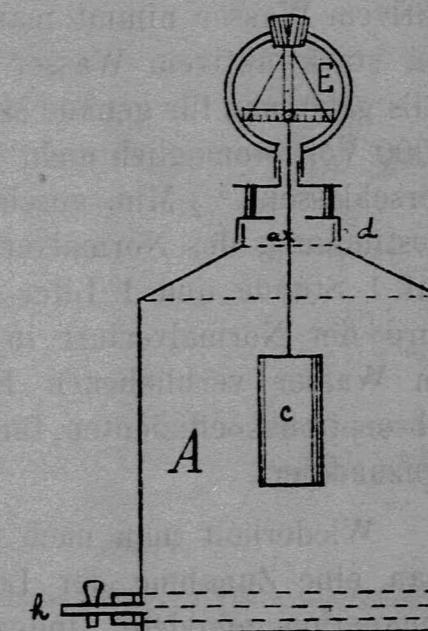


Fig. 1.

¹ Der komplette Apparat, jetzt „Fontaktoskop“ genannt, wird von der Firma Günther und Tegetmeyer in Braunschweig geliefert.

Flasche A, verschließt mit einem großen Kautschukstopfen und schüttelt mäßig $\frac{1}{2}$ Min. lang, stellt die Flasche ruhig hin, setzt nach Ablaufen des Wassers das Elektroskop auf und lädt das letztere durch Berührung der Leitstange mittels eines geriebenen Ebonitstäbchens auf 200 bis 300 Volt. Bei der Kapazität unseres Apparates von 13,6 beträgt der Potentialabfall in gewöhnlicher Luft unter sonst normalen Verhältnissen 15 bis 30 Volt in der Stunde (Normalverlust).

Das zu untersuchende Wasser wird, sofern es nicht schon kalt ist, durch Abkühlung auf Zimmertemperatur gebracht und in genau abgemessener Menge in die Flasche gegeben. Bei mittelaktivem Wasser nimmt man 1 Liter, bei ganz schwach aktivem 2, bei stark aktivem Wasser $\frac{1}{2}$ beziehungsweise $\frac{1}{4}$ Liter; jedenfalls gehe man für genaue Messungen über einen Potentialabfall von 4000 Volt womöglich nicht hinaus. Nun wird wieder mit Stopfen verschlossen, $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt und genau so verfahren, wie bei Bestimmung des Normalverlustes. Von dem jetzt erhaltenen und auf 1 Stunde und 1 Liter Wasser umgerechneten Potentialabfall wird der Normalverlust in Abzug gebracht, der Restbetrag der im Wasser verbliebenen Emanation unter Zugrundelegung des Absorptionskoeffizienten, für gewöhnliche Temperatur 0,23, dagegen hinzuaddiert.

Wiederholt man nach nur kurzer Zeit die Messung, so findet man eine Zunahme der Leitfähigkeit, was durch die aus der Emanation gebildete "induzierte Aktivität", welche stärker zerstreut wirkt, veranlaßt ist.— Die Korrektur der durch induzierte Aktivität hervorgerufenen Aktivitätszunahme wird in folgender Weise durchgeführt. Man leere nach beendigter Ablesung die Kanne, entferne sämtliche Luft durch Vollgießen der Kanne mit inaktivem Brunnen- oder Flußwasser, lasse das letztere wieder ablaufen und bestimme eine Viertelstunde nach der letzten Ablesung mit dem Versuchswasser neuerdings den Potentialabfall. Da die induzierte Aktivität des Radiums in $\frac{1}{4}$ Stunde auf 90 % des Anfangswertes sinkt, so hat man den gefundenen Aktivitätswert mit $^{10}/_9 = 1,1$ zu multiplizieren, um denjenigen Wert zu erhalten, den man für die induzierte Aktivität abzuziehen hat.

Nach dem Vorschlage II. Maches rechnet man den gefundenen Potentialabfall auf elektrostatische Einheiten (E. S. E = i)

um, multipliziert diese aber, um keine zu kleinen Zahlen zu erhalten, mit 1000 (Mache-Einheit = $i \times 10^3$).

Auch die Natur der Strahlung läßt sich mittels des beschriebenen Apparates ziemlich genau bestimmen. Man hat nur die Geschwindigkeit der Abklingung der induzierten Aktivität durch eine Reihe aufeinanderfolgender Beobachtungen festzustellen, um sie in einer Kurve graphisch darzustellen.

Genauer wird aber diese Feststellung, wenn man aus einer größeren Menge des Versuchswassers die Emanation mittels Luft auf dem Zirkulationswege in ein Blechgefäß von etwa 200 Liter hineintreibt, einen Bleidraht von ca. $\frac{1}{2}$ m Länge einsenkt, auf — 2000 Volt oder mehr lädt und nun für die auf dem Drahte niedergeschlagene induzierte Aktivität die Abklingungskurve bestimmt. Nach dieser Methode wurde für das Wasser der Büttquelle in Baden-Baden die nebenstehende Kurve (Fig. 2) ermittelt und dadurch die Natur des in dem Wasser gelösten radioaktiven Stoffes als diejenige der Radiumemanation bestimmt.

Wenn festgestellt werden soll, ob in einem Wasser neben Emanation auch noch Radium als solches in irgend einer Salzform gelöst ist, so wird dasselbe gründlich ausgekocht, wieder abgekühlt und in dem Apparat in gewöhnlicher Weise geprüft. Zeigt es jetzt oder nach einiger Zeit noch Aktivität, so röhrt sie von gelöstem Radiumsalz her. In vielen Fällen lassen sich in aktivem Wasser ganz geringe Mengen davon nachweisen.

Bestimmung der Radioaktivität fester Stoffe. Dieselbe kann mittels des von Elster und Geitel angegebenen Apparates erfolgen, doch läßt sich dazu auch mit Vorteil das etwas

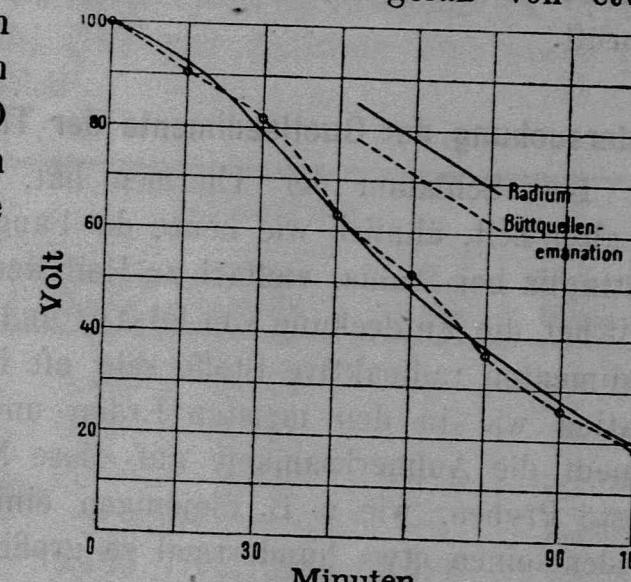


Fig. 2.

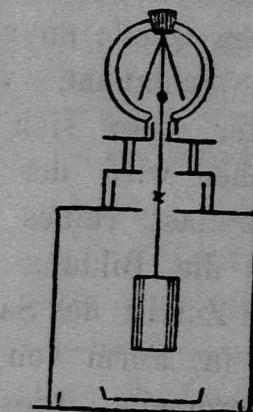


Fig. 3.

abgeänderte, oben beschriebene „Fontaktoskop“ verwenden. Statt des fest mit der Kanne verbundenen Bodens zeigt die nebenstehende Figur 3 eine Messingplatte mit aufgesetztem Rand, über welchen ein weiter Blechzylinder gestülpt wird. Der obere Teil des Apparates hat dieselbe Einrichtung wie die Flasche für die Messung der Aktivität des Wassers. Die zu untersuchende feste Substanz wird auf einem Teller oder einer Schale ausgebreitet (Normalmenge 125 Gramm) und nun der Potentialabfall in gewöhnlicher Weise mittels des Elektroskopes beobachtet. Nach dieser Methode wurde eine Reihe von Quellsedimenten auf Radioaktivität geprüft.

Untersuchung der Quellsedimente der Thermen von Baden-Baden.

Der Schlamm der Thermen hat, wie wir wissen, schon in alter Zeit, ähnlich wie heute der Fango der Thermalquellen von Battaglia bei Padua, vielfach zu Heilzwecken gedient. In neuerer Zeit hat die Entdeckung von Elster und Geitel¹, daß in solchen Sedimenten radioaktive Stoffe sehr oft in weit größerer Konzentration wie in den meisten Erden und Mineralien vorkommen, erneut die Aufmerksamkeit auf diese Materialien gelenkt, deren beste Proben, wie z. B. diejenigen einiger Quellen von Baden-Baden, einen etwa hundertmal so großen Gehalt an radioaktiver Substanz zeigen, wie der Fango.

Der Schlamm setzt sich teils schon in den Quellenbecken selbst, vornehmlich aber in den Leitungen ab, die das Wasser der Quellen zu den Bädern führen. Merkwürdigerweise sind sowohl die von den verschiedenen Quellen desselben Thermalgebietes abgesetzten Sedimente als auch die von einer und derselben Quelle an verschiedenen Stellen der Leitung niederfallenden Schlamme von sehr verschiedener Beschaffenheit. Je weiter man sich vom Quellenaustritt entfernt, um so kalkreicher wird der Schlamm; in den letzten Sammelbehältern fällt fast reines Calciumkarbonat aus. Man kann annehmen, daß die Bildung des Schlammes von zwei Faktoren abhängt, dem Zutritt des Sauerstoffs der Luft einerseits und dem Verluste der in Form von Bikarbonaten halb gebundenen Kohlensäure andererseits. Dies erklärt die z. B. bei der Ursprung- und Kloster-

¹ J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. V p. 321, 1904.

quelle auffällige Erscheinung, daß am Quellenaustritt ein dunkler, mangansuperoxydreicher, am Ende der Leitung ein heller, kalkreicher Schlamm ausfällt. Bei allen Quellen ist der zuerst ausfallende Schlamm am stärksten radioaktiv, was sich leicht dadurch erklärt, daß gelöste radioaktive Stoffe, wie man sehr oft beobachten kann, durch den ersten erzeugten Niederschlag zum größten Teil mitgerissen werden.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Sedimente der einzelnen Quellen zeigt folgende Tabelle, die die Resultate der auf meine Veranlassung durch die Herren Assistant Ed. Hoffmann (I, II, III), Schohl (IV) und Assistant Frommel (V) ausgeführten Analysen enthält.

100 g enthalten	Schlamm der				
	Friedrichs-Quellen	Ursprung-Quelle	Kloster-Quelle	Kirchen-Quelle	Freibad-Quelle
Ba SO ₄ . . .	0,660	0,400	2,404	—	4,769
Ca SO ₄ . . .	0,952	0,942	4,464	1,348	4,314
Ca ₃ (As O ₄) ₂ .	0,412	0,805	0,332	0,613	0,106
Mn CO ₃ . . .	1,138	—	—	—	2,119
Ca CO ₃ . . .	13,222	39,160	12,750	9,566	21,215
Ca Si O ₃ . . .	18,890	1,763	4,477	4,312	3,602
Al ₂ (Si O ₃) ₃ . .	27,490	25,915	18,078	18,074	17,016
Mg Si O ₃ . . .	8,176	11,639	2,002	12,891	5,886
Si O ₂ . . .	5,276	1,850	29,740	16,903	19,232
Mn O ₂ . . .	—	3,440	5,360	3,962	2,760
Fe ₂ O ₃ . . .	18,540	8,312	9,350	25,410	13,421
Ti O ₂ . . .	0,730	0,696	0,279	0,536	0,440
H ₂ O . . .	6,570	4,100	11,780	5,311	4,565
	102,056	99,022	101,016	98,926	99,445
Spuren . . .	Kupfer	Kupfer	Kupfer	—	Kupfer
„ . . .	—	Wolfram	—	—	Wolfram
„ . . .	—	Phosphors.	—	—	—
Aktivität 125 g Volt/Stdn.	1000	3000	4000	700	2500

Die am Ende noch angeführten Zahlen für die Aktivität der einzelnen Schlammsorten entstammen zum Teil einer Arbeit von Elster und Geitel¹, zum Teil sind sie im hiesigen Laboratorium neu bestimmt worden.

Schon an dieser Stelle sei auf den relativ hohen Gehalt verschiedener Schlamme an Bariumsulfat, dessen Anwesenheit mit dem Radium höchst wahrscheinlich in naher Beziehung steht, aufmerksam gemacht. Gerade das an Bariumsulfat reichste Sediment (Freibadquelle) erwies sich in der Folge als dasjenige, aus dem sich ein relativ reiches, deutlich selbstleuchtendes Radiumpräparat herstellen ließ. — Mit besonderer Sorgfalt wurden alle Schlammsorten auf die Anwesenheit von Thor geprüft, es gelang jedoch auch unter Anwendung der schärfsten Methoden nicht, auch nur eine Spur dieses Elementes aufzufinden.

Von Interesse ist der hohe Gehalt an Mangan, welches teils als Mangansuperoxyd in den dunklen Schlammen, teils als Mangankarbonat in den hellen Sedimenten vorhanden ist. Es liegt hier eine interessante Analogie mit den Sedimenten und Neubildungen (Reisacherit) der stark radioaktiven Gasteiner Thermalquellen vor. Auch die Anwesenheit relativ bedeutender Mengen Titan, sowie Spuren von Kupfer in sämtlichen Quellsedimenten und von Wolfram in einigen derselben verdient gegenüber früheren Befunden Beachtung.

Es war aber nicht allein der starke Gehalt an radioaktiver Substanz an sich, der den Schlamm zu einem so interessanten Objekt für wissenschaftliche Untersuchungen machte.

Die physikalische Analyse hatte zu einem merkwürdigen Resultat geführt. Dieselbe gestattet, wie weiter oben ausgeführt, aus der Kurve der Abklingung der durch ein radioaktives Material induzierten Aktivität einen Schluß auf das die Aktivität bedingende radioaktive Element zu ziehen. Elster und Geitel hatten nach dieser von ihnen ausgearbeiteten Methode den Schlamm geprüft, aber keine Kurve gefunden, die mit einer der für die bekannten radioaktiven Elementen charakteristischen übereinstimmte. Es lag also ein neues bis dahin unbekanntes radioaktives Element vor oder, und dieser Ansicht neigten die beiden Forscher zu,

¹ loc. cit

man hatte mit der Anwesenheit mehrerer zu rechnen, deren Kurven sich übereinander gelagert hatten. Unsere Prüfung des Ursprung-Schlammes führte, wie die nebenstehende Abbildung, Fig. 4, zeigt, zu einem ganz ähnlichen Verlauf der Kurve.

Klarheit konnte hier also nur eine chemische Zerlegung schaffen, die auch, auf Anregung des Sanitätsrates Schliep in Baden, zuerst von Elster und Geitel unternommen wurde.¹

200 g Schlamm der Ursprungquelle wurden mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen und in der salzauren Lösung mit Schwefelsäure eine Fällung erzielt, die im wesentlichen aus Bariumsulfat bestand und stark aktiv war, deren physikalische Analyse jedoch noch keinen sicheren Schluß auf das darin enthaltene radioaktive Element zuließ. Im Filtrat ließ sich mit Ammoniak eine beträchtliche Menge Substanz fällen, die vorwiegend aus Oxyden des Eisens und Mangans bestand, aktiv war und nach der physikalischen Analyse Thor enthalten mußte, es gelang jedoch nicht, dasselbe chemisch darin nachzuweisen.

Der Bariumsulfatniederschlag wurde in Lösung gebracht und aus der Lösung durch Fällen mit Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der aus den durch die Bariumsulfatfällung mitgerissenen Oxyden bestand. Er war stark aktiv und die Aktivität sollte nach der physikalischen Analyse auch hier durch Thor bedingt sein. Merkwürdigerweise zeigte er eine viel größere Aktivität als ein gleichschweres Thorpräparat. Die Aktivität ließ sich sogar durch Auflösung und Wiederfällen mit Oxalsäure noch erheblich konzentrieren.

Das vermutete Radium sollte sich im Filtrat von der letzten

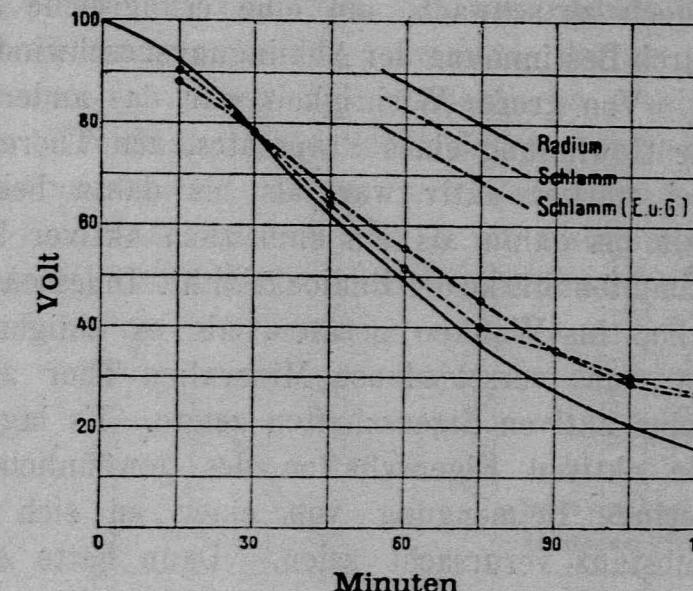


Fig. 4.

¹ J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. VI p. 67, 1905.

Ammoniakfällung befinden. Es gelang auch, durch Eindampfen einige stark aktive Kräckelchen zu erhalten. Die Gesamtaktivität war jedoch zu schwach, um eine erfolgreiche physikalische Analyse durch Bestimmung der Abklingungsgeschwindigkeit zu ermöglichen.

Von großer Wichtigkeit war das andere erhaltene Resultat; die Gewinnung eines Präparates, das Thoremanation abgab, aber viel stärker aktiv war, als bis dahin bekanntes Thor. Dieses galt bis dahin als ein einheitlich aktiver Körper von einer bestimmten Stärke der Radioaktivität. Indessen war diese Anschauung schon ins Wanken geraten, als es einigen Forschern gelungen war, aus verschiedenen Mineralien Thor zu gewinnen, das gar keine aktiven Eigenschaften zeigte. Es lag nahe zu denken, daß die aktiven Eigenschaften des gewöhnlichen Thors durch eine geringe Beimengung von einer an sich viel stärker aktiven Substanz verursacht seien. Dann hätte es aber auch möglich sein müssen, diese Substanz in konzentrierterer Form zu gewinnen, was aber bisher nicht gelungen war. Man sieht leicht, von welcher Bedeutung für diese Frage die Resultate der Forschungen von Elster und Geitel waren.

Diese selbst waren in der Bewertung ihrer Ergebnisse sehr vorsichtig. Das stärkste ihrer Thorpräparate hatten sie aus einer Lösung erhalten, die vermutlich auch Radium enthielt. Sie erachteten es doch nicht für ganz ausgeschlossen, daß Radium oder eine andere stark aktive Substanz (Emanium, Aktinium) für die abnorme Aktivität ihrer Thoremanation gebenden Präparate verantwortlich zu machen sei und sie glaubten deshalb, die Frage mit den geringen Mengen Material, die ihnen zur Verfügung standen, nicht entscheiden zu können.

Auf Veranlassung von mir griff Herr F. A. Weber diese Frage auf. Es standen anlässlich der Reinigung der Stollen der Quellen einige Kilogramm stark aktiven Schlammes zur Verfügung, bei deren Verarbeitung wir uns der überaus wertvollen persönlichen Auskunftserteilung der Herren Professoren Elster und Geitel zu erfreuen hatten. Es sei ihnen, ebenso wie Herrn Professor Giesel, auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Zunächst gelang es, die Versuchsergebnisse von Elster und Geitel durch Wiederholung zu bestätigen.

Für die Verarbeitung einer größeren Menge Schlamm, zunächst

2 kg der Ursprungquelle, wurde eine andere Methode gewählt. Das Material wurde unter Zusatz von Schwefelsäure mit Salzsäure ausgekocht. Wie erwartet, fand sich das Radium mit dem durch die Schwefelsäure unlöslich gemachten Barium im Rückstand. Hier konnte es durch die physikalische Analyse nachgewiesen werden. Nach Aufschließen des Rückstandes durch Kochen mit Alkalikarbonat-Lösung ließ es sich zusammen mit dem vorhandenen Barium isolieren und auch durch fraktionierte Krystallisation von der größten Menge desselben trennen. Ein derart durch oft wiederholtes Umkrystallisieren der ersten Ausscheidungen erhaltenes Präparat zeigte ein ganz schwaches

Selbstleuchten und brachte den Platinyanbariumschirm zum Fluoreszieren. Nebenstehend ist in Fig. 5 der Verlauf der Abklingungskurve im Vergleich mit derjenigen des reinen Radiums nach Curie abgebildet.

Das andere aktive Element war beim Kochen mit Salzsäure in Lösung gegangen, wie sich dies zeigte, als sie mit Ammoniak gefällt wurde. Der erhaltene Niederschlag, hauptsächlich aus Oxyden des Eisens und Mangans bestehend, war stark aktiv; die physikalische Analyse wies auf einen Gehalt an Thor hin. Ein Versuch, dasselbe mit Oxalsäure zu fällen, mißlang wie zu erwarten war, da ja, wie die chemischen Analysen unzweifelhaft festgestellt hatten, Thor nicht in chemisch nachweisbaren Mengen im Schlamm enthalten war.

Um die aktive Substanz von der großen Menge des Eisens und Mangans zu trennen, wurde ein gegenüber den bisherigen abgeändertes Verfahren eingehalten. Der gesamte Niederschlag wurde in konzentrierter Oxalsäure gelöst. In dieser Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und nachher von etwas Bariumsalz eine Fällung von Bariumsulfat künstlich hervorgerufen.

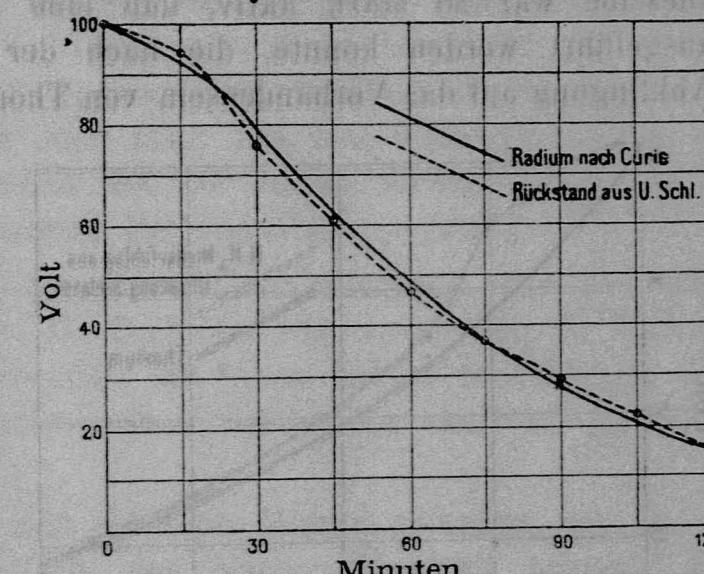


Fig. 5.

Es zeigte sich, daß, wie erwartet, der größte Teil der aktiven Substanz mitgerissen worden war. Das Bariumsulfat zeigt diese Eigenschaft manchmal auch in salzsaurer Lösung. Man hatte dann jedoch nie mit Sicherheit auf ein Resultat rechnen können. In den allermeisten Fällen wurde nichts mitgerissen, während dies, wie spätere Versuche zeigten, in stark oxalsaurer Lösung immer der Fall war.

Die Bariumsulfatfällung wurde aufgeschlossen und aus der Lösung mit Ammoniak eine geringe Menge Substanz gefällt. Dieselbe war so stark aktiv, daß eine physikalische Analyse ausgeführt werden konnte, die nach der Geschwindigkeit der Abklingung auf das Vorhandensein von Thoremanation wies, während wir anderseits festgestellt hatten, daß das Thor selbst in Spuren nicht nachzuweisen war. Neben-

stehend in Fig. 6 die beobachtete Abklingungskurve der induzierten Aktivität des Bleidrahtes: Gegenüber der gewöhnlichen Thorkurve zeigt der Verlauf der von uns beobachteten Abklingungskurve das für

sehr schwache Thoremanation charakteristische anfängliche Ansteigen. Bei dem so erhaltenen Präparat war jetzt eine Beeinflussung der Aktivität durch einen Radiumgehalt ausgeschlossen, da die Lösung, aus der es gewonnen war, kein Radium enthalten hatte, das ja, wie erwähnt, von vorneherein im Rückstand geblieben sein mußte, während Elster und Geitel ihr Präparat aus einer Lösung ausgeschieden hatten, die noch eine andere aktive Substanz enthielt.

Nach derselben Methode wurden auch 2,5 kg Schlamm der Klosterquelle verarbeitet und die Anwesenheit von Radium nachgewiesen. Die Thoremanation gebende Substanz war darin

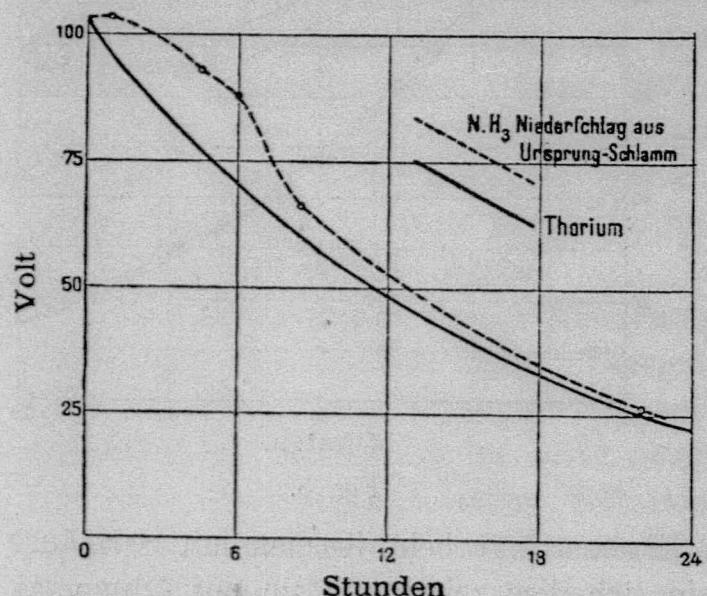


Fig. 6.

in zu geringer Menge enthalten, um durch die physikalische Analyse mit Sicherheit erkannt zu werden.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei dem Schlamm der Kirchenquelle, in welchem Herr Schohl Thoremanation gebende Substanz nach der oben beschriebenen Methode konzentrieren und identifizieren konnte, während sich der wahrscheinlich sehr geringe Radiumgehalt dem Nachweis entzog. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Fehlen des Bariumsulfates in dem Schlamm dieser Quelle (siehe S. 17).

Herrn Frommel ist es dann in meinem Privatlaboratorium gelungen, aus 1 kg Schlamm der Freibadquelle ein stark selbstleuchtendes Präparat von Radium-Bariumbromid zu gewinnen. Auch hier zeigt sich eine Übereinstimmung in dem hohen Radiumgehalt mit der relativ großen Menge des in dem Schlamm aufgefundenen Bariumsulfates (4,77 p. C.).

Während der Dauer dieser Untersuchungen war aus dem Laboratorium von Sir. W. Ramsay eine Arbeit von O. Hahn¹ erschienen, die sich ebenfalls mit einem Körper beschäftigte, der Thoremanation aussendete, aber viel stärker aktiv als gewöhnliches Thor war.

In Ceylon hatte man ein neues Mineral gefunden, das, da es 75 Prozent Thor enthielt, den Namen Thorianit bekam. Es zeichnete sich durch ungewöhnlich starke Aktivität aus. Ramsay kaufte die ganze verfügbare Menge von 2,5 Zentner.

In einer Fabrik wurde das Material auf radiumhaltiges Barium verarbeitet. Hieraus sollte O. Hahn durch fraktionierte Krystallisation der Bromide ein Radiumpräparat gewinnen. Unregelmäßigkeiten bei der Anreicherung der Aktivität führten zu der Entdeckung, daß neben dem Radium noch eine andere aktive Substanz zugegen war, die Thoremanation aussendete, nach der Reinigung schließlich aber mehrere hunderttausendmal so aktiv war, als gewöhnliches Thor. Hahn gab ihr den Namen Radiothor, weil es wahrscheinlich war, daß sie das erste Umsetzungsprodukt des Thors darstelle.

¹ O. Hahn. Proc. Roy. Soc. 76, 115—117, 1905.

Die ersterwähnten Untersuchungen lassen keinen Zweifel mehr daran, daß im Thermalschlamm der Badener Quellen ebenfalls Radiothor enthalten ist und daß somit den Herren Elster und Geitel der Ruhm gebührt, die Existenz dieses neuen Elementes, welches die Thorkurve zeigte, indessen kein Thor sein konnte, an der Abklingungskurve im Baden-Badener Thermalquellschlamm als möglich oder wahrscheinlich zuerst beobachtet zu haben. Der definitive Nachweis des Vorhandenseins von Radiothor und ebenso die Isolierung des Radiums und dessen Identifizierung durch die Abklingungskurve ist durch die vorstehend beschriebenen Versuche erbracht worden.

Wie schon oben bemerkt, konnte Thor in keiner der untersuchten Schlammsorten nachgewiesen werden, ebenso wenig gelang aber auch der Nachweis von Uran, trotzdem dabei aufs sorgfältigste nach dem neuerdings auch von Zerban¹ empfohlenen Laubeschen Verfahren² 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-substanzen stets in Gesellschaft gewöhnlichen Thors —, so ist daran zu denken, daß der Quellschlamm ein sekundäres Produkt ist, das sich aus den in tieferen Gesteinschichten ausgelaugten, an der Luft zum Teil wieder ausgeschiedenen Stoffen zusammensetzt. Dabei ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß durch beispielsweise kohlensäurehaltiges 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 der zuerst von uns untersuchten, dunkeln mangansuperoxydreichen Schlamme sich als besonders stark aktiv erwiesen, eine Wahrnehmung, welche Mache auch bei den Gasteiner Quellschlammern gemacht hat, ließ sich für die Badener Thermen nicht als endgültig richtig erweisen, denn die Aktivität des

¹ Berl. Ber. 36, 39 II; 38, 557.

² Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 575.

Schlammes der Büttquelle und der Kühlquelle mit 17,64 bzw. sogar 41,73 Prozent¹ Mangansuperoxydgehalt entspricht entfernt nicht diesem hohen Mangansuperoxydgehalt. Da es sich ferner hierbei um die beiden kühlsten 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. Beziiglich des Radiums, welches in seinem chemischen Verhalten mit dem Barium geht, ist an die Ausscheidung in Form unlöslicher Manganitverbindungen zu 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 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 die geteilten Quellarme im ganzen die gleichen Gesteinsschichten passieren, in höheren Regionen. Die verschiedene Temperatur der Quellen ist wohl nur die Folge des verschiedenen raschen Laufes ihres Wassers in den oberen kälteren Schichten,

¹ Der hohe Gehalt des Schlammes der Kühlquelle an Mangansuperoxyd wurde durch eine in der Groß. chem.-technisch. Prüfungs- und Versuchsanstalt ausgeführte Analyse konstatiiert, welche mir Herr Geh. Oberbergrat Honsell freundlichst zur Verfügung stellte.

wobei das langsamer aufsteigende Wasser sich stärker abkühlt, als das rasch laufende. Anderseits 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.

Die Thermalquellen von Baden-Baden entspringen einem auf dem rechten Ufer des Oosbaches gelegenen Bergabhang, der auf seiner ersten Terrasse das noch bewohnte Großh. Schloß trägt. 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 vorgelagert.

Als bemerkenswert, indessen durch die jetzt nachgewiesene Mitwirkung der Emanation von Radiothor erklärlich, muß noch hervorgehoben werden, daß eine volle Übereinstimmung der Stärke der Radioaktivität des Schlammes mit der Menge des darin enthaltenen Radiums nicht vorhanden zu sein scheint, wie sich bei näherer Betrachtung der Radioaktivität des Schlammes der Baden-Badener Thermalquellen ergibt. Die Radioaktivität von 125 Gramm trockenen Schlamms, gemessen im Elster-Geitelschen Apparat für trockene Stoffe, ergab die folgenden Resultate:

	Verlust in Volt pro Stunde
Schlamm der Büttquelle	schwach aktiv
" " Murquelle	200
" " Freibadquelle	2500
" " Friedrichsquellen	1000—1500
" " Ursprungquelle	3000
" " Kühlquelle	1000
" " Klosterquelle	4000—5000
" " Fettquelle	100
" " Kirchenquelle	600—800

Der Schlamm der Freibadquelle zeigt z. B. bei sehr hohem Gehalt an Bariumsulfat nur eine mittlere Radioaktivität von 2500 Volt und es gelingt relativ leicht, daraus ein stark selbstleuchtendes Radium-Bariumbromid zu isolieren, während es nur sehr schwer möglich ist, aus dem rund doppelt so aktiven Schlamm der Klosterquelle ein sehr schwach leuchtendes Radiumpräparat darzustellen. Man erhält bei der Verarbeitung dieser Materialien den Eindruck, als ob auch für das Radium komplexere Verbindungen existieren müßten und vielleicht in den Sedimenten enthalten seien, welche die volle Strahlungswirkung hemmen, so daß diese erst durch die Umsetzung mit aufschließenden Agentien z. B. Umwandlung von Radium-Silikat oder -Sulfat in Radiumkarbonat, vielleicht auch von Doppelsalzen zur vollen Entwicklung kommt. Auch die Anreicherung der Thoremanation nach längerer Zeit in Fällungen des Radiothors, das zeitweise Verschwinden und spätere Wiederhervortreten derselben gehört zu den noch nicht genügend aufgeklärten Phänomenen.

Ganz ohne Zusammenhang ist die Stärke der Radioaktivität des Schlamms zu derjenigen des betreffenden Wassers, wovon man sich leicht durch einen Vergleich der Angaben auf der Tabelle (Seite 26) mit den Radioaktivitätswerten derselben Quellen (Seite 31) überzeugen kann. Dem stark aktiven Wasser der Büttquelle entspricht ein ganz schwach aktiver Schlamm, während z. B. das nur schwach aktive Wasser der Klosterquelle einen sehr aktiven Schlamm aufweist. Auch bei hoch radioaktiven Thermen von Süditalien, z. B. der radioaktivsten Quelle überhaupt, derjenigen von Lacco Ameno auf der Insel Ischia, konnte ich einen nur auffallend schwach aktiven Schlamm konstatieren. Ob vielleicht auch hier durch Aufschließung stärkere Aktivitätswerte zu erzielen sind, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Die radioaktiven Mineralquellen.

Durch die Untersuchungen der Frau Curie, ganz besonders aber der Herren Elster und Geitel, hat man zuerst Kenntnis von der großen Verbreitung des Radiums erlangt. Zwar tritt es in der Erdkruste nur selten in relativ nennenswerten Mengen auf, aber es ist schwer, Materialien fester oder flüssiger Form zu finden, welche völlig frei von Radioaktivität sind. In einer

überaus großen Zahl von Gesteinen, Erden, Tonen usw. haben die letztgenannten Forscher den Nachweis für die Anwesenheit von Radium oder doch Radiumemanation geführt. Das Vorkommen in Heilquellen ist zuerst von H. S. Allen¹ beobachtet, und zwar in dem Wasser der 46—47° warmen Thermalquelle von Bath. Bumstead und Wheeler² wiesen dann die Radioaktivität des Wassers aus tiefen Schächten nach und bald darauf veröffentlichte Himstedt³ seine Untersuchungen, in denen er die Radioaktivität einer großen Zahl von Thermal- und anderen Mineralquellen nachwies, unter diesen die bis dahin radioaktivste Murquelle von Baden-Baden.

In der Folge wandte man sich dann allerorts auch der Untersuchung der Mineralquellen, besonders der Heilquellen, mit solchem Eifer zu, daß Borne⁴ anfangs des Jahres 1905 in seinem Berichte über die radioaktiven Quellen erklären mußte, daß ihm eine auch nur annähernd vollständige Wiedergabe der zahlreichen, auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen völlig unmöglich sei. Das Interesse für diese Frage war von dem rein physikalisch-chemischen auch auf das medizinische Gebiet übergegangen.

Daß ein Zusammenhang vorhanden sein könne zwischen Radioaktivität gewisser Mineralquellen und ihrer heilkräftigen Wirkung war ein naheliegender Gedanke, und Allen hat dann auch gleich in seiner ersten Publikation (a. a. O.) über die Radioaktivität des Thermalwassers von Bath schon ausdrücklich darauf hingewiesen, ebenso Himstedt. Der „Brunnengeist“, der nach sehr verbreitetem altem instinktiven Volksglauben in den Heilquellen steckte und hier seine örtliche heilkräftige Wirkung zeigte, tauchte — als Ergebnis neuester exakter wissenschaftlicher Forschung — als Emanation wieder aus der Tiefe der Quellschachte hervor. Und in der Tat ist ja in der Radioaktivität der Mineralquellen eine Eigenschaft aufgefunden, die nur an Ort und Stelle des Austritts derselben zu voller Wirkung kommen kann, weil die Emanation, wie wir wissen, vergänglich ist und deshalb bei längerem Transport verschwindet. Auch die gewissermaßen prophetischen Worte Liebigs (S. 3) fanden jetzt ihre Erfüllung, denn

¹ „Nature“, Bd. 68 (1903), S. 343.

² Americ. Journ. of science 1903, Sept.

³ Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B., 1904, S. 81.

⁴ Jahrb. d. Radioaktivität, Bd. 2 (1905), S. 103.

„elektrischer“ Natur war ja die neuentdeckte Strahlung des Wassers dieser Heilquellen.

Da man im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen gerade in vielen solcher Quellen, in denen besonders wirksame Bestandteile bisher nicht hatten aufgefunden werden können, so daß es an einer Erklärung ihrer heilkräftigen Wirkung fehlte, einen Gehalt an Radiumemanation entdeckte, war es naheliegend, gerade für diese besonderen Fälle die Radioaktivität als das wirksame Agens in Anspruch zu nehmen. Zu den Mineralquellen dieser Art gehörten gerade eine ganze Anzahl der von altersher berühmtesten Gesundbrunnen, wie z. B. diejenigen von Gastein, einzelner Quellen von Baden-Baden, von Wildbad, Plombières, Vichy u. a. m.

Der Auftrag, den ich im April 1904 von dem Großh. Ministerium des Innern erhielt, die Radioaktivität der Badener Thermalquellen zugleich mit einer erneuten im Laboratorium von Herrn Geh. Hofrat Bunte durchgeführten chemischen Analyse des Wassers derselben, zu bestimmen, gab mir die Veranlassung, zunächst der Frage der Bestimmungsmethoden dafür näher zu treten, eine Arbeit, welche ich in Gemeinschaft mit dem derzeitigen Privatdozenten der Physik, Dr. H. Sieveking, vornahm und die im Hinblick auf die Unvollkommenheiten der bisherigen Methoden zu der Schaffung des weiter oben beschriebenen neuen Apparates führte. Nachdem sich dann mit Hilfe dieses Apparates Aktivitätsbestimmungen an Ort und Stelle leicht ausführen ließen, haben wir eine größere Zahl von Thermal- und anderen Mineralquellen einer vergleichenden Prüfung auf Radioaktivität unterworfen.¹

In der folgenden Zusammenstellung sind die Resultate dieser Bestimmungen der Radioaktivität, welche im Verlaufe der letzten zwei Jahre von mir (E) in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Sieveking (S) oder auch von einem von uns beiden allein, sowie endlich von dem Assistenten des Chemischen Laboratoriums, Herrn W. Frommel (F), ausgeführt worden sind, enthalten.

Als Apparat diente unser auf S. 13 beschriebenes „Fontaktoskop“ mit Elektroskop Nr. 1512, bei einer Kapazität des Apparates von 13,6. Die Bestimmung erfolgte durchweg an der Quelle

¹ Die Untersuchungen wurden teilweise auch mit Mitteln durchgeführt, welche uns von Großh. Ministerium der Justiz, des Kultus und Unterrichts, sowie durch eine Spende des Vereins chem. Fabriken zu Mannheim zur Verfügung gestellt wurden.

selbst oder in unmittelbarer Nähe derselben, so daß von der Entnahme des Wassers bis zur Messung im Apparat fast immer nur einige Minuten verstrichen. Die verwendeten Wassermengen betrugen gewöhnlich 1 Liter, bei stark aktivem Wasser $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ Liter. Im übrigen wurden bei Durchführung der Versuche die oben gegebenen Vorschriften genau eingehalten.

Die Angaben enthalten den für 1 Liter direkt beobachteten oder auf 1 Liter umgerechneten Potentialabfall in Volt pro 1 Stunde abzüglich des Normalverlustes, indessen ohne Korrektur für die noch im Versuchswasser der Kanne befindliche Emanation, sowie auch ohne Berücksichtigung der bei kohlensäurehaltigen Wassern vor dem Ablesen verdrängten Wassermengen. Dagegen ist die induzierte Aktivität in früher beschriebener Weise in Abzug gebracht, wenn nicht — wie in sehr vielen Fällen — die mit diesen korrigierten Werten fast völlig übereinstimmende jeweilige erste Ablesung ohne Korrektur zugrunde gelegt wurde. Präzise und sichere Vergleichswerte bieten in der folgenden Zusammenstellung jedoch nur die unter Berücksichtigung der Kapazität des Apparates und der übrigen Korrekturen berechneten Angaben in elektrostatischen Einheiten nach Mache, d. h. des Wertes E. S. E. multipliziert mit 1000 oder $i \times 10^3$ (Mache-Einheiten), welche besonders auch bei Anwendung verschiedener Apparate und Bestimmungsmethoden allein eine einigermaßen sichere Grundlage für den Vergleich des Grades der Radioaktivität verschiedener Quellen darbieten¹.

Endlich sei noch vorausgeschickt, daß die Angaben über die Temperatur der untersuchten Thermalquellen teils der Spezial-Literatur über die bezüglichen Bäder entnommen sind, teils auf Angaben der Quellenbesitzer beruhen. Es kann deshalb eine Verantwortung für die Genauigkeit dieser Zahlen nicht übernommen werden.

¹ Es ist dringend anzuraten, bei Dosierung radioaktiver Wassermengen für therapeutische Zwecke nicht die mit der Kapazität der Apparate wechselnden Angaben in Voltabfall, sondern diejenigen in Mache-Einheiten zu gebrauchen.

A. Thermalquellen.

Datum der Bestim- mung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potential- Abfall in Volt minus Normal- verlust pro Liter u. Stunde	Mache- Ein- heiten $i \times 10^3$	Beob- achter
---------------------------------	------------------------	----------------	--	---	-----------------

Baden-Baden.

1904/05	Büttquelle	23,5	6900 bis 10 000	82—126	E. & S.
"	Murquelle	59	2020	24,0	"
"	Freibadquelle	60,5	782	9,9	"
"	Friedrichsquelle	67,8	528	6,7	"
"	Ursprungquelle	62	466	6,0	"
"	Kühlquelle	52,9	456	5,8	"
"	Klosterquelle	62,2	456	5,8	"
"	Fettquelle	63,5	355	4,5	"
"	Kirchenquelle	56,3	264	3,3	"
Juni Juli 06	Salzgrabenquelle	—	300—403	3,8—4,9	"

Bad Gastein.¹

1905 26./27. Juni	Grabenbäcker Quelle	36,3	11920	149,0 ²	E. & S.
"	Elisabeth-Stollen, südl. Quelle .	46,0	11200	140,2	"
"	" " Hauptquelle .	46,8	9800	122,4	"
"	" " nördl. Quelle .	42,5	1600	20,9	"
"	Chorinsky-Quelle, Hauptquelle {	47,1	9750	121,9	"
"	" " nördl. Quelle }	6850	85,8	"	"
"	Rudolf-Stollen	46,9	5500	68,8	"
"	Franz-Joseph-Stollen, Haupt- quelle	39,0	4350	54,6	"
"	Franz-Joseph-Stollen, vordere Quelle	4350	54,6	"	"
"	Chirurgen-Quelle	47,1	3160	39,6	"

¹ Diese Temperaturangaben nach H. Mache (Monatsh. f. Chem. 1905, XXVI, S. 357).

² H. Mache (a. a. O.) findet 155.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potential-Abfall in Volt minus Normal-verlust pro Liter u. Stunde	Mache-Einheiten $i \times 10^3$	Beobachter
----------------------	------------------------	-------------	---	---------------------------------	------------

Karlsbad.¹

1905	Eisenquelle	8,4	3800	47,5	E. & S.
23. Juni	Schloßbrunnen	30,2	700	8,8	"
"	Felsenquelle	54,8	420	5,3	"
"	Kaiserbrunnen	46,2	340	4,3	"
"	Sprudel	72,5	33	0,4	"

¹ Auch die Temperaturen dieser Quellen nach Mache (a. a. O.) mit Ausnahme des Sprudel (nach Raspe „Heilquellen-Analysen“).

Wildbad.

1905	Bohrloch Nr. 1, Cabine 22 . .	36,8	200	2,5	E. & S.
14. März	" Nr. 4, Großes Herrenbad	36,1	190	2,4	"
"	Bohrloch Nr. 6, Großes Frauenbad	37,6	250	3,2	"
"	Bohrloch Nr. 7, Großes Frauenbad	37,9	150	1,8	"
"	Bohrloch Nr. 8, Fürstenbad I . .	33,7	170	2,1	"
"	" Nr. 13, Männerbad IV . .	37,1	230	2,9	"
"	" Nr. 14, " III . .	35,8	200	2,5	"
"	" Nr. 16, Frauenbad III . .	36,0	260	3,3	"
"	" Nr. 17, " II . .	37,4	200	2,5	"
"	" Nr. 23, Fürstenbad IV . .	36,2	220	2,7	"
"	" Nr. 29, Cabine 31 (18?) . .	36,8	130	1,6	"
"	Kaltes Quellwasser von Wildbad . .	18	0,2	"	

Italienische Thermalquellen.

28. Sept. 05	Abano bei Padua				
"	Sorgente Montirone centrale . .	87	401	5,0	E.
"	Sorgente Montirone, kühlste Quelle ¹	45,5	208	2,5	"
"	Battaglia bei Padua				
"	Surgone Grotta	74	473	5,7	"
"	Pozzo artesiano ¹	72	386	4,6	"
"	Wasser aus Fango-See ² . . (warm)	212	2,5	"	

¹ Entnahme konnte, weil in großem Bassin, nur unter Verlust von Emanation erfolgen.

² In diese Seen münden die Quellen, welche mit warmem Wasser den Fango führen. Letzterer setzt sich in den See-Bassins ab und wird von Zeit zu Zeit herausgeschafft.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potential-Abfall in Volt minus Normal-verlust pro Liter u. Stunde	Mache-Einheiten $i \times 10^3$	Beobachter
9. Sept. 05	Aqui in Piemont				
"	Obere Schwefel-Therme . .	72	62	0,7	E.
"	Untere " (Bassin)	—	98	1,2	"
22. Sept. 05	Castellamare (Stabilimento confluente)				
"	Acidola (stark kohlensäurehaltig)	13,3	1876	22,6	"
"	Rossa	13,8	485	5,8	"
"	Ferrato del Pozzilio . . .	14,3	481	5,8	"
"	Magnesiaca	14,7	333	4,0	"
"	Muraglione	17,7	225	3,1	"
"	San Vincenzo	15,1	140	1,7	"
"	Sorgente Media	14,7	134	1,6	"
24. Sept. 05	Neapel (Stadt)				
"	Quelle in der Nähe des Hotel Hessler(kohlensäurehaltig)	—	218	2,7	"
"	Manzi (kalte Quelle) . . .	—	77	1,0	"
"	Wasserleitung (aus den Apeninien)	—	16	0,2	"
20. Sept. 05	Bagnoli bei Neapel				
"	Manganello	—	217	2,6	"
"	Domenico Tricarico . . .	50-52	155	1,9	"
"	Agnano bei Neapel				
"	Purgativo	90	160	1,9	"
"	Apollo-Wasser	—	122	1,5	"
"	Sprudel (mit Schlamm) . .	75	39	0,5	"
"	Pozzuoli (Municipio)				
"	Aqua media	kalt	149	1,8	"
"	Sorgente	38	115	1,4	"
"	Subvenito Momini dei Gironi	?	96	1,2	"
"	Aqua di Santa Lucia	?	93	1,1	"

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Temp. in °C	Potential-Abfall in Volt minus Normalverlust pro Liter u. Stunde	Mache-Einheiten $i \times 10^3$	Beobachter
----------------------	------------------------	-------------	--	---------------------------------	------------

Insel Ischia.

18. Sept. 05	Porto d'Ischia (Stabilimento comunale)	65	391	4,7	E.
"	Olmitello	kalt	87	1,1	"
"	Cerriglio (St. Sebastiano b. Forio)	"	77	0,9	"
"	Citara (Südküste bei Phare Imperatore)	"	56	0,7	"
17. Sept. 05	Casamicciola	"	"	"	
	Manzi II	72	187	2,2	"
"	Manzi I	85	113	1,4	"
"	Thermie Piesco v. Lucibello I	60	172	2,1	"
"	" " " III	—	151	1,8	"
"	" " " II	—	126	1,5	"
"	Therme Belliazzii	60	95	1,2	"
"	Sorgente Pisciarello (kalt) .	—	167	2,0	"
19. Sept. 05	Lacco Ameno, Therme Regina Isabella				
	Altrömische Quelle (Haupt-Felsenquelle)	—	3726	44,9	"
"	Therme Regina Isabella (neue Quelle)	—	3061	36,9	"
27. April 06	Altrömische Quelle (kleines rundes Sammel-Bassin) ¹ .	57	30888	372,2	"

¹ Schon am 26. hatte ich eine Bestimmung der Aktivität dieser Quelle ausgeführt. Da ich aber ohne Ahnung von der großen, ungewöhnlichen Aktivität ein zu großes Quantum Wasser angewandt hatte, konnte wegen raschen Zusammenfalls der Elektroskop-Blättchen nur sehr ungenau abgelesen werden (gefunden 25853 Voltabfall = 311,5 Mache-Einheiten). Deshalb wurde am folgenden Tag der Versuch mit $\frac{1}{4}$ Liter wiederholt (siehe oben). Es muß in der Folge kontrolliert werden, ob die Quelle diese hohe Aktivität dauernd besitzt oder ob sie wechselt, vielleicht auch ob die enorm hohe Aktivität mit der gleichzeitigen großen Vesuvruption zusammenhängt. Die gefundene Aktivität beträgt mehr als das Doppelte der bis jetzt bekannten stärkstaktiven Quellen, selbst der aus dem Stollen der Uranpecherzgruben von Joachimsthal austretenden Quelle, für welche H. Mache $i \times 10^3 = 185$ fand (Monatsh. f. Chem. 1905, B. 26, S. 618).

B. Kalte Quellen.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Potential-Abfall in Volt minus Normalverlust pro Liter u. Stunde	Mache-Einheiten $i \times 10^3$	Beobachter
29. Juli 05	Kniebis (Renchtal)-Bäder.			
	Bad Griesbach.			
	Badquelle ¹	2000	26,0	E. & S.
	Karls-Quelle	1800	22,7	"
	Antonius-Quelle	1540	19,4	"
	Josephs-Quelle	1300	16,4	"
	Undinen-Quelle	1000	13,0	"
	Christian Dolls-Quelle	1000	13,0	"
	Melusinen-Quelle	700	8,8	"
	Antons-Quelle (beim „Adler“) .	700	8,8	"
	Quelle bei der „Linde“	300	3,9	"
	Schrempp	250	3,3	"
30./31. Juli 05	Bad Peterstal.			
	Sophien-Quelle	329	4,3	F.
	Peters-Quelle	309	4,0	"
	Roberts-Quelle	206	2,7	"
	Salz-Quelle	inaktiv.		"
	Dorf Peterstal.			
	Karl Boschert	597	7,8	"
	Schlüsselbad, Sophienquelle .	453	5,9	"
	" Adolfsquelle . . .	412	5,4	"
	Stahlbad (Schmiederer) . . .	155	2,0	"
	Bad Freyersbach.			
	Gas Quelle	567	7,4	"
	Salz-Quelle	412	5,4	"
	Alfreds-Quelle	276	3,6	"
	Friedrichs-Quelle	247	3,2	"
	Lithium-Quelle	134	1,7	"
	Süß-Quelle	134	1,7	"
	Bad Antogast.			
	Antonius-Quelle	1236	16,0	"
	Peters-Quelle	602	7,8	"
	Schwefel-Quelle	457	5,8	"
	Stahl-Quelle	577	7,5	"

¹ Infolge schwieriger Wasserentnahme ist der Befund eher zu klein als zu groß.

Datum der Bestimmung	Bezeichnung der Quelle	Potential-Abfall in Volt minus Normal-verlust pro Liter u. Stunde	Mache-Einheiten 1×10^3	Beobachter
28. Juli 05	Bad Rippoldsau.			
	Wenzels-Quelle	170	2,1	E. & S.
	Josephs-Quelle	140	1,8	"
	Leopolds-Quelle (schwefelhaltig)	100	1,3	"
5. Juni 06	Bad-Quelle	90	1,1	"
	Sirnitz-Wasserleitung nach Badenweiler.			
	Sammelschacht "Hirschmatt" (6 Quellen)	1007	12,1	E.
	Sammelschacht "Gefällmättle" (6 Quellen)	898	10,8	"
" " "	Langmatt (Einzelquelle) . . .	702	8,5	"
	Sammelschacht sämtlicher 14 Quellen ¹	631	7,6	"
	Sirnitz-Leitungswasser in Badenweiler ²	258	3,4	"

¹ Etwa 2 Kilometer unterhalb des Ursprungs der Quellen.

² 8 Kilometer vom Ursprung entfernt.

Italien.

15. Sept. 05	Fiuggi bei Anticoli (Campagna), kohlensäurehaltig.			
29. April 06	Direkt aus der Quelle . . .	1629	19,6	E.
15. Sept. 05	Direkt aus der Quelle . . .	1639	19,8	"
29. April 06	Im Kurgebäude.	1412	17,0	"
	Drei-Röhrenbrunnen im Hof .	1188	14,3	"

Aus den obigen Resultaten läßt sich der Schluß ziehen, daß unter den verschiedenen Gesundbrunnen, soweit bis jetzt bekannt, die Thermalquellen die höchsten Radioaktivitätswerte aufweisen, daß aber unter diesen die nur schwach warmen radioaktiver sind als die sehr heißen. In ein und demselben Thermalgebiet sind deshalb auch gewöhnlich die kühleren Quellen die aktivsten.

An der Spitze sämtlicher von uns bis jetzt untersuchten radioaktiven Mineralquellen steht das Wasser der schon zu alt-

römischer Zeit benützten Therme „Regina Isabella“ zu Lacco Ameno auf der Insel Ischia mit 372 Mache-Einheiten; es folgt Gastein mit 149 (Grabenbäckerquelle; nach Mache 155), Baden-Baden mit 126 (Höchstwert der Büttquelle), Wiesbaden mit 60,8 (Höchstwert der Schützenhofquelle nach Henrich¹), Castellamare mit 22,6 (Acidola) u. s. w. Aber auch notorisch kalte Quellen zeigen oft sehr starke Aktivität. So die Eisenquelle bei Karlsbad 47,5, die Badquelle von Bad Griesbach im Schwarzwald 26, Fiuggi in der Campagna bei Anticoli rund 20, Antogast (Schwarzwald) 16, die Sirnitzquellen (Schwarzwald) 12 usw.

Das Gestein, welchem die stärkstaktive Therme von Lacco Ameno entquillt, gehört dem trachytischen Tuff des unruhigen altvulkanischen Gebietes der Insel Ischia an. Einem ähnlichen Gestein entspringt die starkaktive kalte Quelle von Fiuggi, während die Gasteiner aus Gneis, die Baden-Badener Thermen aus Granit, beziehungsweise deren Verwitterungsmassen austreten. Aus granitischem Gestein scheinen die meisten radioaktiven Quellen zu entspringen.

Zu der oben gegebenen Zusammenstellung des Grades der Radioaktivität von Heil- und anderen Quellen ist weiter zu bemerken, daß zwar die aufgeführten Werte, da bei deren Feststellung ein und derselbe Apparat und ein und dieselbe Untersuchungsmethode zur Anwendung kamen, einen zuverlässigen Vergleich der Stärke der Aktivität der verschiedenen Quellen zulassen, daß jedoch auch diese Vergleichswerte nur einen relativen Wert besitzen können für die jeweiligen äußeren Bedingungen, unter denen die einzelnen Quellen sich bei der Probeentnahme befanden. Nach unseren Erfahrungen, die mit denjenigen übereinstimmen, welche H. Mache an den Marienbader Quellen gemacht hat, zeigen viele Mineralquellen einen wechselnden Aktivitätsgrad. Abgesehen von tieferliegenden Ursachen, die wir vielleicht noch nicht kennen, dürften in erster Reihe die sogenannten Tagewasser oder Nieder-

¹ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des Herrn Prof. F. Henrich, welcher neuerdings die Wiesbadener Thermalquellen mittelst des Fontaktoskopos untersucht und mir die vorläufige Mitteilung seines Resultates erlaubt hat, zeigt auch die dortige stärkste, die Schützenhofquelle (50° C.), wechselnde Aktivität. Beobachtet: 3851—4316 Voltabfall (corr.) = 54,3—60,8 Mache-Einheiten. Der Kochlbrunnen (68° C.) ergab 10,2, die Spiegelquelle (66° C.) 6,6, die Adlerquelle ($64,6^\circ$ C.) 5,3 Mache Einheiten.

schlagswasser von Regen, Schneeschmelze usw. einen großen Einfluß auf die Stärke der Aktivität ausüben, wenn sie, was in vielen Fällen an der Wasserzunahme bei starkem Regen offensichtlich ist, in den oberen Boden- oder porösen Gesteinsschichten sich den Mineralquellen zugesellen. So ergab beispielsweise früher die Büttquelle bei andauerndem Regen relativ niedrige (82 M. E.), später bei Wasserklemme sehr hohe (über 120 M. E.) Werte. Ob diese Beeinflussung durch die neuerdings auf Veranlassung Dr. R. Stegmanns durchgeführte Neufassung der Quelle beseitigt ist, kann erst nach längerer Kontrolle der Aktivität dieses Wassers, welche wir eingeleitet haben, festgestellt werden. Schon vor der Neufassung der Büttquelle hatten wir zu Zeiten annähernd dieselbe hohe Aktivität konstatiert.¹ Auch der Gehalt der Murquelle und einer Anzahl anderer von uns untersuchten Quellen ist schwankend, und ob überhaupt die Radioaktivität irgend einer Quelle völlig konstant bleibt, wissen wir keineswegs. So viel aber kann aus den bis jetzt durchgeführten Untersuchungen geschlossen werden, daß stark aktive Quellen stets stark aktiv bleiben und nie ins Gegenteil umschlagen, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Und ebenso bleiben auch die schwachaktiven im allgemeinen als solche erhalten. So hat sich denn auch die Büttquelle von Baden-Baden trotz ihrer erheblichen Schwankungen bisher auch bei ihrem niederen Stande stets als die radioaktivste Quelle des Deutschen Reiches erwiesen. Bezuglich der aufgeführten Quellen von Wildbad vermute ich, daß sie vielleicht, da die Bestimmung ihrer Radioaktivität nach langem starkem Regen erfolgte, bei erneuter Prüfung erheblich höhere Aktivitätswerte ergeben werden, und auch bei anderen dürfte dies der Fall sein. Natürlich wird aber auch das umgekehrte vorkommen. Hier können nur während längerer Zeit durchgeführte Kontrollbestimmungen entscheiden. Einrichtungen solcher Kontrollen, die an Ort und Stelle von Ärzten oder Apothekern mittelst der jetzt vervollkommenen Apparate leicht durchgeführt werden könnten, sind dringend anzuraten.

Daß salzreiche Thermen, aber auch andere salzreiche Mineralquellen, im allgemeinen keine hohe Radioaktivität zeigen, ist be-

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, S. 717.

greiflich, wenn man sich erinnert, daß die die Aktivität bedingende Emanation sich wie ein Gas verhält und sonach in salzhaltigem Wasser sich nur in geringerer Menge lösen kann als in salzarmem oder salzfreiem. Aus dem gleichen Grunde sind im allgemeinen in ein- und demselben Thermalgebiet, wie schon oben bemerkt, die weniger warmen Quellen (Grabenbäcker Quelle in Gastein, Büttquelle in Baden-Baden, Schützenhofquelle in Wiesbaden, Acidola in Castellamare) radioaktiver als die heißeren.

Die Ansicht, wonach der hohe Gehalt mancher Thermalwasser damit zusammenhängen soll, daß diese aus tieferen Schichten, gewissermaßen dem Erdinnern, entstammen und aus diesen an Radium reicher Massen reichlicher Emanation aufnehmen, läßt sich auf Grund unserer Wahrnehmungen hoher Radioaktivitätswerte bei ganz kalten Mineralquellen nicht aufrecht erhalten. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Aufnahme in weiter nach oben liegenden Verwitterungsschichten erfolgt und daß diese Aufnahme durch die aufschließende Wirkung des warmen Wassers der Thermen nur begünstigt wird.

Lehrreich ist vielleicht auch noch die Wahrnehmung einer starken Abnahme der Radioaktivität beim Durchleiten des Wassers durch lange Rohrleitungen. In dem durch eine Leitung von ungefähr 10 Kilometer Länge, von Wildbad-Gastein nach Hof-Gastein, gegangenen Thermalwasser konnten wir fast gar keine Radioaktivität mehr finden, und in der 8 Kilometer langen Leitung von der Sirnitz im Schwarzwald nach Badenweiler sinkt die Aktivität von 11—12 auf rund 3 Mache-Einheiten herunter. Theoretisch sollte allerdings durch Leitung in einer völlig geschlossenen Röhre von der Emanation ebensowenig etwas verloren gehen, als von dem Kohlensäuregehalt eines Säuerlings. Bei schlechten und defekten Leitungen jedoch, welche Zu- und Austritt von Gasen gestatten, insbesondere aber bei Leitungen, wie z. B. derjenigen von der Sirnitz nach Badenweiler, in welche behufs Aufnahme und Vereinigung verschiedener Quelleitungen Sammelschachte eingeschaltet sind, müssen große Verluste an Emanation erfolgen, weil diese aus dem bewegten Wasser rasch an die Luft abgegeben wird. Bei Trinkkuren wird man deshalb auch vermeiden, das Wasser hoch herunter in das Glas plätschern zu lassen, denn unbemerkt entweicht dabei die Emanation und schwindet die Radioaktivität.

Sollten sich die Voraussetzungen und Hoffnungen erfüllen, die man auf die therapeutische Bedeutung der Radioaktivität vieler Heilquellen setzt, sollte es sich, was nach den neuesten Erfahrungen eher als nicht der Fall zu sein scheint, bestätigen, daß es der Gehalt an Radiumemanation altberühmter Gesundbrunnen ist, dem diese ihre heilkräftige Wirkung verdanken, so steht man staunend vor der Tatsache, daß es dem menschlichen Geiste auf dem Wege reiner Erfahrung gelingen konnte, zu so sicherer Erkenntnis der Wirkung eines Stoffes zu gelangen, der höchstens zu Billionsteln in dem Wasser enthalten ist und dessen direkte Wahrnehmung sich unseren Sinnen weit mehr verbirgt, als die irgend einer anderen Substanz oder Energieform. Wir sehen, hören, riechen, schmecken, fühlen nichts und doch hat der Mensch gleichartige heilkräftige Wirkungen von Mineralquellen an den verschiedensten, oft in weiten Fernen voneinander gelegenen Orten erkannt.

Ebenso hat er aber merkwürdigerweise auch schon herausgefunden und stets an dem Glauben festgehalten, daß nur das frisch der Erde entquellende und an Ort und Stelle benutzte Mineralwasser seine volle heilkräftige Wirkung ausübt. Der bekannte Arzt Hufeland hat dieser Überzeugung vor jetzt schon bald hundert Jahren in den folgenden Worten prägnanten Ausdruck verliehen¹: „Unstreitig ist der Gebrauch der Mineralwässer aus der Quelle, d. h. aus den lebendigen Händen der Natur selbst, der einzige wahre, und bei welchem allein man das Naturprodukt ganz und in seiner vollen Kraft und Reinheit genießt. Sie sind so reich an flüchtigen Stoffen, die wir schon kennen, daß die geringste Trennung vom Ganzen, von ihrer gewöhnlichen Temperatur, der bloße Übergang aus ihrem unterirdischen Laboratorium zur ersten Berührung mit Tageslicht und atmosphärischer Luft schon eine höchst beträchtliche Entmischung in diesen feineren Stoffen bewirken muß, so daß man sie, genau genommen, unmittelbar aus der Quelle mit den Lippen trinken sollte (so wie der Säugling nur an seiner Mutter Brust die wahre Lebensmilch trinkt); und da sich dies nicht wohl tun läßt, wenigstens in der möglichsten Schnelligkeit den Becher zum

¹ Hufeland, „Übersicht der vorzüglichsten Heilquellen Deutschlands“, 1815, nach Stegmann & Just (Wien. Klin. Wochenschr. 1906, No. 23).

Munde führen sollte; denn gewiß ist jeder Augenblick Verzögerung auf diesem Wege mit großem Verluste der Heilkraft verbunden. Dasselbe gilt vom Bade.“ „Dies alles erregt bei mir die Vermutung, daß die vulkanische Hitze entweder weit inniger mit dem Mineralwasser gebunden ist als die gewöhnliche, oder aber, daß sie etwas ganz anderes ist als die gewöhnliche und daß sie es allein ist, die jenen Quellen die außerordentliche Kraft mitteilt, auf den Organismus einzuwirken, und daß sie als ein neuer Stoff für chemische und medizinische Untersuchung zu betrachten ist.“¹

Bewahrheitet es sich, wie es den Anschein hat, definitiv, daß es die radioaktiven Stoffe und ihre Emanationen sind, auf denen die Heilkraft vieler Gesundbrunnen beruht, so hat jener alte Volksglaube und haben die ahnungsvollen Worte Hufelands durch die neuesten Forschungen eine wissenschaftliche Erklärung und eine glänzende Bestätigung gefunden.

¹ Auch schon von Paracelsus u. a. Jatrochemikern werden ähnliche Ansichten vertreten.

N11< 23169343 090

UB Karlsruhe