

Satzungen

des Oberrheinischen geologischen Vereines.

(Eingetragener Verein.)

§ 1.

Der Oberrheinische geologische Verein ist eine freie Vereinigung von Geologen und Freunden der Geologie; er bezweckt die Pflege der Geologie und Mineralogie im Oberrheingebiet durch gemeinsame Ausflüge und Wanderversammlungen, durch Veröffentlichungen sowie durch Erschließung und Erhaltung geologisch wichtiger Punkte.

Der Verein ist unter dem Namen „Oberrheinischer geologischer Verein“ in das Vereinsregister seines Sitzes — Karlsruhe — eingetragen.

§ 2.

Mitglied kann jede erwachsene Person werden. Die Mitgliedschaft wird erworben durch Anmeldung bei einem der Vorstandsmitglieder und durch Entrichtung eines Eintrittsgeldes von Mk. 2.—. Der Jahresbeitrag beträgt Mk. 2.—, wofür die alljährlich erscheinenden Berichte des Vereines unentgeltlich zugestellt werden.

Der Austritt kann nur für das folgende Vereinsjahr erfolgen und muß dem Vorstand schriftlich angezeigt werden.

Das Vereinsjahr läuft vom 1. April bis zum 31. März.

§ 3.

Alljährlich findet eine Hauptversammlung statt, mit welcher geologische Ausflüge verbunden sind; sie soll in der Regel in der Woche nach Ostern stattfinden. Die Hauptversammlung wählt den Vorstand, bestimmt den Ort der nächsten Versammlung, entlastet den Kassensführer, nachdem die Rechnungsablage desselben durch zwei von der Versammlung gewählte Rechnungsprüfer als richtig befunden worden ist, und beschließt über etwaige außergewöhnliche Ausgaben.

§ 4.

Organe des Vereines sind:

1. Die Hauptversammlung, welche mindestens 4 Wochen vorher durch Zusendung des Programmes zu berufen ist. Über die Beschlüsse hat der Schriftführer Protokoll zu führen; dieses ist vom Vorsitzenden und Schriftführer zu unterzeichnen.

2. Der Vorstand. Dieser besteht aus einem Vorsitzenden, dessen Stellvertreter, welcher gleichzeitig als Schriftführer fungiert, und dem Kassensführer. Die Vorstandsmitglieder besorgen ihre Funktionen unentgeltlich.

Der Vorstand wird auf 3 Jahre gewählt. Wiederwahl ist zulässig.

§ 5.

Eine Auflösung des Vereines kann nur durch Beschluß von dreiviertel sämtlicher Mitglieder erfolgen. Das alsdann vorhandene Vermögen darf nur im Sinne des Vereinszweckes verwendet werden. Über die Art der Verwendung beschließt die auflösende Versammlung.

Die chemischen Verhältnisse der Maxquelle zu Bad Dürkheim an der Haardt.

Von E. EBLER, Heidelberg.

Herr Professor Dr. W. SALOMON, der Schriftführer des »Oberrheinischen Geologischen Vereines«, richtete die Aufforderung an mich, für die im Frühjahr 1910 zu Bad Dürkheim a. d. Haardt stattfindende Jahresversammlung einen Bericht über die chemischen Verhältnisse der Dürkheimer Mineralquellen zu erstatten. Ich leiste dieser Aufforderung um so lieber Folge, als zur Zeit der Tagung fast genau ein halbes Jahrhundert verstrichen ist, seit BUNSEN und KIRCHHOFF durch Anwendung der damals gerade von ihnen geschaffenen Spektralanalyse auf die Dürkheimer Quellen in diesen zwei neue zur Gruppe der Alkalimetalle gehörende Elemente, das Rubidium und Caesium, entdeckten.¹⁾ Die auf spektralanalytischem Wege erfolgte Entdeckung dieser beiden durch ausgezeichnete Spektralreaktionen gekennzeichneten Alkalimetalle in der Dürkheimer Mutterlaugen war der erste Triumph, den die junge analytische Methode auf ihrem bis in die neueste Zeit reichenden Siegeszuge erungen hat. Verdanken wir doch die Entdeckung von zehn Elementen lediglich der Spektralanalyse.

¹⁾ G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN. Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. I. Abhandlung. POGGENDORFF'S Annalen der Physik und Chemie. Bd. 110 (1860). S. 161. II. Abhandlung ebenda. Bd. 113 (1861). S. 337.

Der »wissenschaftliche Geburtstag« der Spektralanalyse ist der 27. April 1860, an welchem Tage BUNSEN im »Naturhistorisch-Medizinischen Verein zu Heidelberg« in einem Vortrag: Über Benutzung der Flammenspektren bei der chemischen Analyse über den wesentlichen Inhalt der I. Abhandlung berichtete. (cf. A. SCHUBERG. »Der Naturhistorisch-Medizinische Verein, Heidelberg, 1856—1906.« Verhandlungen des N.-M. V. H. N. F. VIII. Bd. (1904—1908). S. 498). — Es ist bemerkenswert, daß, obwohl sich erst die II. Abhandlung (1861) mit der Entdeckung des Rubidiums und Caesiums beschäftigt, die beiden Forscher schon im April 1860 die Existenz des Caesiums festgestellt hatten; denn sie schreiben: (I. Abhandlung, loc. cit. S. 186). »Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spektralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe gibt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, daß uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspektren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Daß es wirklich solche bisher unbekannte Elemente gibt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spektralanalytischen Methode gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, daß es neben dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes der Alkaliengruppe angehöriges Metall gibt, welches ein ebenso charakteristisches und einfaches Spektrum gibt wie das Lithium — ein Metall, das mit unserem Spektralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie Sr δ fast zusammenfällt und eine andere blaue, die nur um Weniges weiter nach dem violetten Ende des Spektrums hin liegt und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert.«

Am 10. Mai 1860 verlas in der Gesamtsitzung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin du BOIS-REYMOND eine vom 3. Mai 1860 datierte Mitteilung BUNSENS »Über ein neues dem Kalium nahestehendes Metall« (Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1860. S. 221 u. f.) und in der Gesamtsitzung der Akademie vom 28. Februar 1861 eine vom 23. Februar 1861 datierte Mitteilung BUNSENS »Über ein fünftes der Alkaliengruppe angehöriges Element.« (Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1861. S. 273 u. f.)

Im Kartenrevier von Dürkheim kommen sehr viele Mineralquellen vor und waren schon zu Beginn des 12. Jahrhunderts bekannt. Zur Salzgewinnung verwendete man sie jedoch erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts. Eine ausführliche Beschreibung der Geschichte dieser Quellen, der Bohrarbeiten und der geologischen Verhältnisse gibt H. LAUBMANN (Dürkheim mit seiner Umgebung XXV.—XXVII. Jahresbericht der Pollichia (1868) S. 119—158).

Die chemisch interessanteste und bestuntersuchte dieser Quellen ist auch die heute noch ergiebigste in den Jahren 1857—1859 von der Saline Philipps hall unter der Bezeichnung Bohrarbeit Nr. XII¹⁾ erbohrte und späterhin als »Maxquelle« bezeichnete. Interessant sind die näheren Umstände, die zur Erbohrung dieser Quelle führten. H. LAUBMANN²⁾ berichtet darüber: »Als die K. bayr. Regierung in den Besitz der Saline Philipps hall kam, beschloß man zunächst eine Räumung der Soolquellen vorzunehmen, die reichhaltigsten Zuflüsse für sich zu fassen und dadurch eine höhere Lötigkeit zur Bespeisung der Dornwände zu erreichen. Allein die Abdämmung der geringhaltigen Quellen zur Verbesserung der edleren Zuflüsse blieben nie nachhaltig, es stellten sich unbesiegbare Hindernisse entgegen, daher schritt man zu den Bohrarbeiten, wobei in den stark zerklüfteten Gebirgslagen der beständige Nachfall und Sandzudrang ungeheure Schwierigkeiten brachte. Alle Quellen hatten im Verlaufe der Zeit an Gehalt abgenommen, auch war letzterer bei trockenem Wetter reicher und überhaupt von der Witterung nicht unabhängig. Ferner wollte man im Jahre 1845 das kostspielige Herausheben der Soole aus dem Brunnen abstellen. Bei dem natürlichen Überlauf der Quellen ging jedoch ihre Qualität und Quantität zu sehr zurück, als daß solches für die Dauer beibehalten werden konnte. Die Abhängigkeit des Quellengehaltes vom Abflubniveau erklärte man sich durch die Zerklüftung der Gebirgsschichten.

Bei dem letzten entscheidenden Bohrversuche wählte man nun wieder die Talsohle, um nicht allein in geringerer Tiefe das feste Gestein zu erreichen, sondern auch das Spaltensystem, den wahrscheinlichen Zuleiter der Soole aus entfernten Orten. In der Tat war auch an den Stellen, wo sich der Gehalt der Soole etwas erhöhte, stets stark zerklüftetes Gestein.«

Die Bohrarbeit selbst, die sich zu der für die damalige Zeit recht beträchtlichen Tiefe von 1008 bayr. Fuß (= 294 m) erstreckte, wurde durch mancherlei Widrigkeiten, wie Zudrang von sandigen Massen, Süßwasser, Nachfall und zuletzt sogar durch Steckenbleiben eines Löffels erschwert.

Eine genaue Schilderung der bei der Bohrarbeit durchsunkenen Schichten und der geologischen Verhältnisse der nächsten Umgebung gibt Salinen-Inspektor Phil. RUST³⁾ und Salinen-Inspektor H. LAUBMANN⁴⁾.

Diesen beiden Mitteilungen entnehmen wir die folgenden für die weiter unten angestellten Betrachtungen bemerkenswerten Tatsachen:

I. Während des Verlaufes der Bohrarbeit wurden — gemäß der ausgehobenen Gesteinsstücke, vorzugsweise auf den sehr häufigen Klüften vorkommend — folgende Mineralien beobachtet:

¹⁾ Auf dem dem 18. und 19. Jahresbericht der Pollichia beigegebenen Plan wurden die Bohrarbeiten der Saline Philipps hall mit Nummern bezeichnet.

²⁾ loc. cit. S. 125.

³⁾ Phil. RUST. Kurze geologische und geognostische Notizen über das neue Bohrloch zu Dürkheim, sowie die nächste Umgegend. 18. und 19. Jahresbericht der Pollichia (1861) S. 1—23.

⁴⁾ loc. cit. S. 135.

1. Eisenkies (Schwefelkies), fast durch die ganze Bohrtiefe bis zu den Gebilden des Totliegenden sich einfindend, von meist grauer bis schwärzlichgrauer, selten messinggelber Farbe (wahrscheinlich arsenikhaltig), sowohl als Beschlag und Kluftausfüllung, wie auch in der ganzen Masse des Sandsteines fein eingesprengt; ferner:
2. Ein noch nicht näher bestimmtes Mineral von schwärzlicher Farbe — vermutlich eine Manganverbindung — in den oberen Täufen.
3. Realgar, sehr spärlich angefliegen auf fast weißem Sandstein, sowie in einem Gemenge von Sandstein und Schwefelkies bei 274 bis 280 Fuß (80—82 m).
4. Kaolin (wenigstens ein diesem sehr ähnlicher, weißer magerer Ton), mit Sand gemengt, als starker Überzug und Kluftausfüllung und ganz das Ansehen eines verhärteten Mörtels bietend, ebenfalls mehr in der oberen Region, doch auch einmal tiefer unten noch einbrechend.
5. Schwefelsaurer Baryt (Schwerspat) bei ca. 330 Fuß (96 m) als derbes krystallinisches Stückchen im Sandstein und mit selbem innig verwachsen.

Bei ca. 820 Fuß (239 m) wurden nochmals einige rundliche Knollen Sandsteines von sehr bedeutendem spec. Gewicht ausgehoben, welche wahrscheinlich von Baryt, vielleicht aber auch von schwefelsaurem Strontian imprägniert waren.

II. Die neue Quelle wurde ausdrücklich zu dem Zwecke erbohrt, um für den Salinenbetrieb mehr Ausgangsmaterial zu erhalten. Die im Salinenbetriebe abfallende »Mutterlauge« war also schon damals kein einheitliches Produkt einer einzigen, sondern ein Produkt mehrerer Dürkheimer Quellen. Dies zu wissen ist wichtig, wenn man aus Untersuchungsergebnissen an der Mutterlauge Rückschlüsse auf die ursprünglichen Quellwässer ziehen will. Heutzutage ist dieser Umstand ganz besonders zu berücksichtigen, weil in neuerer Zeit die vorgradierten Soolwässer mit fremdem Steinsalz (von der Saline Friedrichshalle in Württemberg) angereichert wurden.

III. Eine Quelle im Kurgarten hat aufgehört zu fließen, seit die »Maxquelle« erbohrt wurde. Dieser Umstand läßt auf einen Zusammenhang der Dürkheimer Quellen schließen und macht den unter II. erwähnten Umstand weniger schwerwiegend.

IV. Während der Bohrzeit und auch noch während einiger Jahre nachher (in denen einige Nachbohrungen und Auslöfungen vorgenommen wurden), schwankte die Schüttungsmenge, die Temperatur und das spez. Gewicht des Wassers um ein Geringes.

Nachher ist in diesen Daten vollkommene Konstanz eingetreten bei einer Schüttungsmenge von 70 Litern Soolwasser in einer Minute, einer Temperatur von 19,5° Cels. und einem spez. Gewicht von 1,0135 und 1,67% an festen gelösten Bestandteilen.

Der neue Soolbrunnen ist der ergiebigste, konzentrierteste und im Zuflub konstanteste in Dürkheim.¹⁾

Die Dürkheimer Mineralquellen überhaupt hatten nie mehr als 2,2% feste gelöste Bestandteile und niemals wurden in größerer Tiefe reichere Soolzuflüsse erschroten, Anhydrit oder Gyps aufgefunden. Aus dieser Tatsache allein wäre schon zu entnehmen, daß die Dürkheimer Quellen ihren Gehalt

¹⁾ H. OTT. Über den Ursprung der Dürkheimer Soolquellen. XL.—XLII. Jahresbericht der Pollichia (1885) S. 59—72.

an festen Bestandteilen nicht der Auslaugung von Steinsalzschieben verdanken, denn solche liefern viel konzentriertere und stark gypshaltige Kochsalzlösungen. Die weiter unten angestellte Betrachtung der feineren chemischen Zusammensetzung dieser merkwürdigen Quellen führt zu demselben Ergebnis.

Das Verdienst, BUNSEN zu der Analyse des neu erbohrten Quellwassers und damit die Entdeckung des Rubidiums und Caesiums veranlaßt zu haben, gebührt dem damaligen Ausschusse der »Pollichia«.¹⁾

BUNSEN untersuchte die Quelle so frühzeitig (1860) nach der Erbohrung (1857—1859) [es wurden auch nach erfolgter Analyse (1863 und 1865) einige Abdämmungen, Sondierungen und Auslöfungen im Bohrloch vorgenommen], daß die Möglichkeit besteht, zur Zeit der Analyse BUNSEN's habe die Quelle noch nicht ihre absolute Konstanz in Bezug auf die physikalischen Konstanten und die chemische Zusammensetzung erreicht.

Es erklärt sich daraus vielleicht die Tatsache, daß in der ersten chemischen Analyse des Quellwassers das in verhältnismäßig großen Mengen darin enthaltene Arsen nicht vorkommt. Es ist aber andererseits wenig wahrscheinlich, daß in den ersten Zuflüssen bei der Erbohrung kein Arsen zugegen gewesen sei, weil sich unter den weiter oben aufgezählten, während der Bohrarbeit ausgehobenen Mineralien Realgar befindet.

Die BUNSEN'sche Analyse des Mineralwassers findet sich in der erwähnten zweiten Spektralabhandlung. BUNSEN schreibt:²⁾

Mit Zugrundelegung der Mengen Chlorrubidium und Chlorcaesium, die aus der Mutterlauge von 44 200 kg Dürkheimer Soolwasser im Ganzen erhalten wurden, ergibt sich nach einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse dieses merkwürdigen Mineralwassers in 1000 Teilen:

Zweifach kohlenaurer Kalk	0,28350
Zweifach kohlenaurer Magnesia	0,01460
Zweifach kohlenaurer Eisenoxydul	0,00840
Zweifach kohlenaurer Manganoxyd	Spur
Chlorcalcium	3,03100
Chlormagnesium	0,39870
Chlorstrontium	0,00810
Schwefelsaurer Strontian	0,01950
Chlornatrium	12,71000
Chlorkalium	0,09660
Bromkalium	0,02220
Chlorlithium	0,03910
Chlorrubidium	0,00021
Chlorcaesium	0,00017
Tonerde	0,00020
Kieselerde	0,00040
Freie Kohlensäure	1,64300
Stickstoff	0,00460
Schwefelwasserstoff	Spur
Spuren von phosphorsuren Salzen	0,00000
Spuren von Ammoniaksalzen	0,00000
Spuren von unbestimmbaren organischen Stoffen	0,00000

¹⁾ cf. 18/19. Jahresbericht der »Pollichia« (Naturwissenschaftlicher Verein der Rheinpfalz.) S. VII. (1861).

²⁾ loc. cit. S. 358.

Aus dieser Tabelle berechnen sich die einzelnen, größtenteils in Ionenform im Wasser enthaltenen Bestandteile in der modernen Darstellungsweise wie folgt:¹⁾

In einem Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

	Gramm	Milli-Mole	Milligramm-Aequivalente
Kationen:			
K ⁺	0,05796	1,480	1,480
Na ⁺	5,008	217,3	217,3
Li ⁺	0,006471	0,9205	0,9205
Rb ⁺	0,00015	0,0017	0,0017
Cs ⁺	0,00013	0,0010	0,0010
Ca ⁺⁺	1,173	29,24	58,49
Sr ⁺⁺	0,0138	0,157	0,315
Mg ⁺⁺	0,1048	4,301	8,601
Fe ⁺⁺	0,00294	0,0526	0,105
Al ⁺⁺⁺	0,00011	0,0039	0,012
			Σ = 287,2
Anionen:			
Cl ⁻	10,02	282,6	282,6
Br ⁻	0,01490	0,1864	0,1864
(SO ₄) ⁼⁼	0,01018	0,1059	0,2119
(HCO ₃) ⁻	0,259	4,24	4,24
	16,67	540,6	Σ = 287,2
Kieselsäure (meta) H ₂ Si O ₃	0,00052	0,0066	
	16,67	540,6	
Freies Kohlendioxyd (CO ₂)	1,645	37,38	} = 887,6 ccm bei 15,5° u. 760 mm
Freier Stickstoff (N ₂)	0,00460	0,164	} = 3,9 ccm bei 15,5° u. 760 mm
	18,32	578,1	

Daneben Spuren von Ammoniumjon und freiem Schwefelwasserstoff. Da die Summe der gelösten festen Bestandteile 16,7 g beträgt, wobei Chlor- und Natrium-, daneben Calcium- und Magnesium-Ionen vorwalten, und 1,6 g freies Kohlendioxyd vorhanden sind, bezeichnet das »Deutsche Bäderbuch« die Quelle als »erdmuriatischen Kochsalzsäuerling.«²⁾

BUNSEN analysierte auch die beim Salinenbetrieb in Dürkheim abfallende »Mutterlauge«, das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Caesiums und Rubidiums und gibt³⁾ für diese folgende Zusammensetzung:

Sie enthält in 1000 Teilen:

Chlorcalcium	296,90
Chlormagnesium	41,34

¹⁾ »Deutsches Bäderbuch« (Leipzig 1907) S. 147.

²⁾ Zur Nomenklatur vergl.: »Deutsches Bäderbuch« (Leipzig 1907) S. LXV. Einteilung der Mineralwässer. Von E. HINTZ und L. GRÜNHUT und auch: E. HINTZ und L. GRÜNHUT: Die Einteilung der Mineralquellen vom Standpunkte der Tonentheorie. Balneologische Zeitung. 15. (1904) S. 65 u. f.

³⁾ loc. cit. S. 359.

Chlorstrontium	8,00
Schwefelsaure Strontianerde	0,20
Chlornatrium	20,98
Chlorkalium	16,13
Bromkalium	2,17
Chlorlithium	11,09
Chlorcaesium	0,03
Chlorrubidium	0,04

Auf die moderne Darstellungsweise umgerechnet ergibt diese Zusammenstellung.¹⁾

In einem Kilogramm der Mutterlauge sind enthalten:

	Gramm	Milli-Mole	Milligramm-Aequivalente
K	9,173	234,3	234,3
Na	8,266	358,6	358,6
Li	1,835	261,1	261,1
Cs	0,02	0,2	0,2
Rb	0,03	0,3	0,3
Ca	107,1	2672	5344
Sr	4,52	51,6	103
Mg	10,58	434,1	868,2
			<hr/>
			7170
Cl	253,4	7149	7149
Br	1,46	18,2	18,2
SO ₄	0,104	1,09	2,17
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	396,5	11180	7169

Eine weitere Analyse der Dürkheimer Mutterlauge stammt von ROSE²⁾ und ergab:

In 1000 Teilen enthält die Mutterlauge bei einem spez. Gewicht von 1,46.

Chlorcalcium	526,490
Chlormagnesium	63,560
Chlorstrontium	6,342
Chlornatrium	23,604
Chlorkalium	22,533
Chlorlithium	8,270
Chlorcaesium und Chlorrubidium	0,070
Brommagnesium	1,782
Schwefelsaures Strontium	0,020
Magnesiumoxydhydrat	1,145
Jodkalium	0,003

Summa in 1000 Gewichtsteilen 653,819

¹⁾ Deutsches Bäderbuch S. 148.

²⁾ Enthalten in: V. KAUFMANN. Die Solquellen und die Traubenkur zu Dürkheim a. d. Hdt. 2. Aufl. 1883 S. 7.

Auf die moderne Darstellungsweise umgerechnet ergibt die ROSE'sche Analyse:¹⁾

In 1 kg der Mutterlauge sind enthalten:

	Gramm	Milli-Mole	Milligramm-Aequivalente
K	11,82	301,9	301,9
Na	9,300	403,5	403,5
Li	1,369	194,7	194,7
Rb + Cs	0,053	0,48	0,48
Ca	190,0	4738	9476
Sr	3,517	40,15	80,30
Mg	16,97	696,8	1394
			<hr/>
			11851
Cl	418,7	11811	11811
Br	1,549	19,38	19,38
J	0,002	0,02	0,02
(SO ₄)	0,01044	0,1087	0,1087
(OH)	0,34	20	20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	653,6	18226	11851

Die zum Teil recht weitgehenden Abweichungen der BUNSEN'schen von der ROSE'schen Analyse erklären sich daraus, daß eben die Dürkheimer Mutterlauge ihrer Herkunft nach kein einheitliches Produkt einer einzigen Quelle sind und außerdem in ihrer Konzentration Unterschiede zeigen.

Das spezifische Gewicht der in Dürkheim bereiteten Mutterlauge schwankt zwischen 1,36 und 1,46.

Bei der BUNSEN'schen Analyse befindet sich keine Angabe über das spezifische Gewicht der untersuchten Probe. Die von ROSE analysierte Probe hatte das spez. Gewicht 1,46 (ohne Temperaturangabe und ohne Angabe auf welche Einheit bezogen).²⁾

Leider gelangte BUNSEN's offenbar bestehende Absicht,³⁾ auch das aus dem klaren Quellwasser sich reichlich abscheidende gelbbraune Sediment einer genauen chemischen Analyse zu unterwerfen, nicht zur Ausführung.

Von den alten 7 Solquellen der Saline Philipphall gibt eine Schrift von W. HERBERGER ausführliche Kunde.⁴⁾

In dem zweiten Teil seiner ausführlichen Arbeiten über „Kreuznach und Dürkheim a. d. Haardt“ beschäftigt sich H. LASPEYRES⁵⁾ eingehend mit den Quellen dieser beiden Orte. Wir finden in diesen Arbeiten neben ausführlichen Angaben über die geologischen und geognostischen Ver-

¹⁾ Deutsches Bäderbuch. (Leipzig, 1907.) S. 149.

²⁾ V. Kaufmann. loc. cit.

³⁾ Phil. Rust. loc. cit. S. 6.

⁴⁾ HERBERGER. Die Jod- und Bromhaltigen Quellen zu Dürkheim. Verlag bei Gottschiek WITTEN in Neustadt. 1851.

⁵⁾ Hugo Laspeyres. Kreuznach und Dürkheim a. d. Haardt. I. Teil. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft 19. Bd. (1867). S. 803—930.

II. Teil. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft. Bd. 20. (1868). S. 153—204.

(II. Teil. 3. Abschnitt: Die Quellen. S. 153—201.)

hältnisse der näheren Umgebung eine sich insbesondere auf die chemische Zusammensetzung der so ähnlichen Quellen von Dürkheim und Kreuznach stützende eingehend begründete Theorie der Bildung dieser Quellen. Diese Theorie wendet sich namentlich gegen die Anschauungen C. W. GÜMBELS,¹⁾ daß die genannten Quellen die Auslaugungsprodukte sedimentärer Steinsalzlager seien, indem LASPEYRES annimmt, die Quellen seien die Auslaugungsprodukte pfälzischer Melaphyre durch kohlenensäurehaltige Tagewasser.

LASPEYRES bekämpft damit auch eine von SCHWEIZER und BISCHOF²⁾ lange vertretene Ansicht, daß die Soolquellen der Pfalz ihren Salzgehalt dem Porphyr entziehen.

Die gelegentlich der Untersuchung der Radioaktivität³⁾ der Dürkheimer Quellen zur Zeit im Gange befindlichen chemisch-analytischen Arbeiten mit sehr großen Mengen der Quellenprodukte, geben der Anschauung von LASPEYRES (wenigstens in ihrem Kernpunkte, daß es sich um die Extraktion gabbroider Massen handelt) eine wesentliche Stütze, denn bei dieser Aufarbeitung großer Mengen Quellenprodukte kamen Stoffe zu Tage, wie Arsen, Antimon, Blei, Wismuth, Kupfer u. a. m., die sonst in Quellen außerordentlich selten sind, deren Vorkommen in geringen Mengen aber gerade für die gabbroiden Gesteine, also auch die Melaphyre, äußerst charakteristisch ist. Nur möchte ich auf Grund der chemischen Befunde die LASPEYRES'sche Anschauung dahin erweitern, daß es sich nicht nur um die Extraktion von Melaphyren durch Tagewässer handelt, sondern um die Extraktion gabbroider Magmen, durch juvenile Wässer, d. h. daß diese Quellen die Reste der gelegentlich der Eruption der pfälzischen gabbroiden Massen tätig gewesenen Fumarolen sind.

Zu dieser Anschauung gelangt man, wenn man die Menge der in der Dürkheimer Quelle enthaltenen Elemente betrachtet, von denen gerade diejenigen besonders hervortreten, deren Haloiden in trockenem Zustande flüchtig und beständig sind, also als Fumarolenbestandteile in erster Linie in Betracht kommen.

Die Dürkheimer Quelle enthält z. B. Arsen und Eisen, aber in dem merkwürdigen Verhältnis, daß auf 1 Ferro-Ion, 5,3 (As O₃)^{1/4}-Ionen kommen,⁴⁾ und ferner enthält das Quellwasser so viel Kieselsäure gelöst, daß das aus dem klaren Wasser sich reichlich bildende Quellsediment (auf 5 kg Wasser etwa 1 g) 50 Prozent Kieselsäure enthält; bei den gewaltigen hier in Betracht kommenden Sedimentmengen bedeutet dies, daß sich pro Tag etwa 2 kg Arsenik und etwa 10 kg Kieselsäure aus dem klaren Wasser abscheiden. Diese Zahlen zeigen uns deutlich, daß der Arsen-Eisengehalt des Wassers nicht etwa durch Auslaugung von Arsenkiesen, und der Kieselsäuregehalt nicht durch Auslaugung von Quarzen gewonnen wurde. Sie lassen uns vielmehr deutlich ersehen, daß diese Quelle am ursprünglichen Orte ihres Entstehens eine trockene Fumarole war, die Halogen-Arsen-, Halogen-Eisen-, und Halogen-Silicium-Dämpfe enthielt.⁵⁾ Wo dann an Stelle niedriger Temperatur diese Fumarole naß wird, d. h. sich verflüssigt, werden die genannten Halogen-Verbindungen naturgemäß hydrolytisch gespalten

¹⁾ Geognostische Verhältnisse der Pfalz. Bavaria, IV. 2. S. 53, München 1865 und Leonhard. Jahrbuch 1853, S. 530.

²⁾ G. BISCHOF. Lehrbuch der Geologie I. Auflage.

³⁾ Siehe weiter unten S. 41

⁴⁾ Siehe S. 35 u. 36 dieses Berichtes.

⁵⁾ Vgl. auch bei: R. DELKESKAMP. Juvenile und vadose Quellen. Balneologische Zeitung. XVI. Jahrgg. (1905), Nr. 5.

werden, unter Bildung von arseniger Säure, Kieselsäure (die zunächst kolloidal gelöst ist) und Eisensalzen. Nur so erklären sich die oben angegebenen Zahlen, durch ihre Beziehungen zur Flüchtigkeit der entsprechenden Halogen-Verbindungen. Ähnlich erklärt sich der Blei-, Wismuth- und Antimongehalt dieses Wassers. Auch der hohe Gehalt an hochatomigen Alkalimetallen, der ja das charakteristische dieser Quelle ist, findet so eine plausible Erklärung, denn die Flüchtigkeit der Halogenverbindungen der Alkalimetalle steigt innerhalb der Alkalimetallgruppe mit steigendem Atomgewichte des Alkalimetalles. Beobachten wir doch auch an Gesteinen, daß da wo sie durch Fumarolentätigkeit pegmatitisch werden, der allgemeine Alkalimetallgehalt steigt (Verdrängung des Biotits durch Muscovit) und der relative Gehalt an flüchtigeren Alkalimetallen zunimmt.

Eine große Rolle in den Betrachtungen von H. LASPEYRES spielt auch das Baryum in den Quellen von Dürkheim und Kreuznach wegen der event. Beziehungen dieser Quellen zu den Barytlagern in ihrer näheren Umgebung.

Gelegentlich der zurzeit noch im Gange befindlichen Untersuchungen über die Radioaktivität der Dürkheimer Quelle, auf die ich weiter unten noch ausführlicher zu sprechen komme, sollte aus dem stark radioaktiven Quellsediment der Maxquelle, dessen physikalische Analyse die Anwesenheit mehrerer radioaktiver Substanzen ergeben hatte, eine chemische Trennung der radioaktiven Bestandteile in der Weise vorgenommen werden, daß die Elemente der Thoriumgruppe in ammoniakalischer Lösung von den Elementen der Erdalkali- und Alkaligruppe geschieden wurden. Hierbei zeigte sich, daß in die Eisen-Thoriumgruppe ungewöhnlich viel mehr Calcium mitfiel, als man durch Anziehung der Kohlensäure aus der Luft seitens der ammoniakalischen Lösung erwarten kann.

Auch ein Zusatz von Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorid, welcher das Mit-Ausfallen geringer Anteile der Erdalkalicarbonate verhindert,¹⁾ hatte hier nicht den gewünschten Erfolg.

Eine weitere Untersuchung zeigte sodann, daß das Mitausfallen des Calciums durch erhebliche im Sediment enthaltene Mengen von Arsen bedingt wird, infolge Bildung von arsenigsaurem Calcium.

Daraufhin vorgenommene genaue Arsenbestimmungen²⁾ zunächst in dem Quellsediment der Maxquelle hatten das Ergebnis der Feststellung des für ein Quellsediment kolossalen Arsengehaltes von 10,7% As₂O₃.

Die sonstige Zusammensetzung des Sediments ergab sich wie folgt:

Im Königswasser unlöslicher	} 55,4 %	{	durch Flußsäure ab-	
Rückstand			rauchbare Kieselsäure = 44,5 %	
			durch Flußsäure nicht	
			abrauchbar	= 9,9 %
			As ₂ O ₃ =	10,7 %
			Ca O =	7,1 %
			Fe ₂ O ₃ =	15,7 %
			Mn ₃ O ₄ =	2,5 %
			Σ =	91,4 %

¹⁾ E. EBLER. Zeitschrift f. analyt. Chemie. 47 (1909), 665.

²⁾ E. EBLER. Der Arsengehalt der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Haardt. Verhandlungen des Naturhistorisch.-Medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F. VIII. Bd. S. 435-455; und Berichte d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. 40 (1907), S. 1804. und Zeitschrift f. angewandte Chemie. 21 (1908), S. 737.

Die an 100% fehlenden 8,6% sind auf die in Spuren vorhandenen, qualitativ nachgewiesenen Substanzen Aluminium, Antimon, Strontium, Magnesium, Blei, Kupfer, Wismuth, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff (als höheres Oxyd des Mangans) anzurechnen.

Zurzeit sind Untersuchungen zur Bestimmung auch dieser Stoffe im Gange. In den 9,9% des durch Flußsäure nicht aufschließbaren Rückstandanteiles wurde ganz neuerdings gelegentlich der Fahndung auf Radium auch die Gegenwart von Baryum nachgewiesen. Es ist dies wegen der Beziehungen des Radiums zum Baryum und auch wegen der weiter oben erwähnten Ansichten von H. LASPEYRES bemerkenswert.

Praktisch ist die Quelle ja frei von Baryum; denn da sie (SO₄)²⁻ enthält, kann sie nur so wenig Baryum enthalten, als der Löslichkeit des Baryumsulfats entspricht, welcher Stoff etwa 400000 Teile Wasser zur Lösung eines Teiles gebraucht; d. h. es können im Maximum nur etwa 1,4 mg Ba in 1 kg Quellwasser enthalten sein.

Das Vorkommen von Schwerspath in den Mineralien des Bohrkernes¹⁾ zeigt ja, daß das Baryum sich als Sulfat ausgeschieden hat.

Neben der großen Menge Kieselsäure ist namentlich der hohe Gehalt von 10,7% As₂O₃ bemerkenswert, denn eine Übersicht über die arsenreichsten Quellsedimente zeigt, daß das Sediment der »Maxquelle« das arsenhaltigste der bis jetzt beschriebenen natürlichen Quellsedimente ist.

Es enthält das Sediment der Maxquelle in Dürkheim a. d. Haardt 10,7% As₂O₃
Ulrichs- und Conradinsquelle in Val Sinestra (Engadin)²⁾

8% Arsensäure = 6,9% As₂O₃
Quellen Enclos des Célestins in Vichy³⁾ 6,96% Arsensäure = 6,0% As₂O₃
Quellen von Cusset⁴⁾ 5,1 bis 8,4% Arsensäure . = 4,4 bis 7,2% As₂O₃
Quellen von Sylanès⁵⁾ 1,57% As₂O₃
Quelle von Wattweiler (Elsaß)⁶⁾ 2,8% Ferriarseniat . . = 1,4% As₂O₃
Quelle von Birresborn (Eifel)⁷⁾ = 1,4% As₂O₃
Quelle von Luxeuil⁸⁾ 2,772% Ferriarseniat = 1,4% As₂O₃

Es lohnt sich, einen Blick auf die absoluten Zahlen zu werfen, die aussagen, welche Gesamtarsenmengen von der Dürkheimer Maxquelle zutage gefördert werden. — Mehrere im Laboratorium mit frischem Quellwasser ausgeführte Absedimentierungsversuche zeigten, daß aus 5 Litern frischen Maxquellenwassers durchschnittlich etwa 1 g Sediment entsteht. Da die Maxquelle in der Minute 70 Liter⁹⁾ Wasser fördert, werden in einem Tag $\frac{1}{5} \times 70 \times 24 \times 60 = 20160$ g, rund 20 kg Sediment gefördert, die ca. 2 kg Arsenik enthalten.

In den 50 Jahren seit ihrer Erbohrung¹⁰⁾ förderte die Maxquelle — unter der übrigens sehr wahrscheinlichen Annahme, daß sie während dieses geologisch sehr kurzen Zeitraumes ihre Zusammensetzung nicht geändert hat — rund 7000 Ztr. Sediment, mit 700 Ztr. Arsenik.

¹⁾ Vergl. S. 27. Der natürliche Schwerspat ist übrigens bedeutend löslicher als das gefällte Baryumsulfat. Ferner ist der Theorie der Lösungen entsprechend die Löslichkeit des Baryumsulfats bei Anwesenheit von nicht gleichjonigen Neutralsalzen eine größere als in reinem Wasser.

²⁾ HUSEMANN, Arch. Pharm. (3.) 6. 97 u. 395.

³⁾ BOUQUET, Ann. Chim. Phys. (3.) 42. 278.

⁴⁾ BOUQUET, Ann. Chim. Phys. (3.) 42. 278.

⁵⁾ CAUVRY, Compt. rend. 46. 1167. ⁶⁾ LASSAIGNE, J. chim. med. (3.) 5. 489.

⁷⁾ VOHL, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 9 (1876). 987.

⁸⁾ BRACONNOT, J. chim. med. 37. 737. ⁹⁾ Vergl. S. 27. ¹⁰⁾ Vergl. S. 26.

Man kann aus diesen Zahlen ermessen, welch mächtige arsenhaltige Erzgänge im Laufe der Zeiten entstehen würden, wenn nicht das Quellsediment durch natürlichen Abfluß und durch Menschenhand¹⁾ an der Ansammlung verhindert würde.²⁾

In Dürkheim entsteht tatsächlich eine viel größere Menge Sediment durch die Absedimentierung der anderen Dürkheimer Quellen. Die oben angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf die Maxquelle. Auch die Sedimente einiger anderer Dürkheimer Quellen und daher die Quellwässer selbst, insbesondere der Vigilius- und der Altbrunnen, sind stark arsenhaltig.

Eine spätere von P. JANNASCH³⁾ ausgeführte Bestimmung des Arsens in dem Quellsediment, nach einer neuen analytischen Methode ergab in guter Übereinstimmung mit dem ersten Befund 11,32% As₂O₃.

Da die Maxquelle vollkommen klares Wasser zutage fördert, das sich selbst in Berührung mit der Luft einige Stunden lang klar hält und erst bei längerer Einwirkung der Luft das Sediment fallen läßt, da ferner das frische Quellwasser unter sorgfältigem Luftabschluß in Flaschen abgefüllt, dauernd klar haltbar ist, mußte notwendigerweise das im Sediment gefundene Arsen im frischen Wasser der Maxquelle im gelösten Zustande enthalten sein.

Deshalb vorgenommene Arsenbestimmungen im frischen Wasser selbst ergaben:

17,2 bzw. 17,3 mg As₂O₃ in 1 Liter Quellwasser (s $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,0135$)

(Wasserentnahme im Juli 1906),
und:

17,7 bzw. 17,5 mg As₂O₃ in 1 Liter Quellwasser (s $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,0135$)

(Wasserentnahme im Dezember 1906).

Damals wurden auch gleichzeitig Mangan-, und Eisen-Bestimmungen ausgeführt, wobei auch festgestellt wurde, daß alles Eisen als Ferro-Jon und alles Arsen als Arsenit-Jon im frischen Quellwasser enthalten ist⁴⁾.

Das Mittel aller Bestimmungen war:

Die Dürkheimer »Maxquelle« enthält in 1 Liter Quellwasser (s $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,0135$).

mg As ₂ O ₃	mg As	mg (AsO ₃) ^{'''} -Jon	Millimole (AsO ₃) ^{'''} -Jon	Milligramm-Aequivalente (AsO ₃) ^{'''} -Jon
17,4	13,2	21,7	0,176	0,53

¹⁾ Beim Gradierbetriebe in Dürkheim wird, um eine Verschmierung der Reisigwände des Gradierhauses zu verhüten, durch Absitzenlassen des Sediments in Kästen dafür gesorgt, daß nur vollständig absedimentiertes Wasser zum Gradieren gelangt; diese Kästen und auch die Röhrenleitung und die Pumpen müssen öfters vom Sediment befreit werden, wobei der größte Teil desselben fortgeworfen oder durch einen Süßwasserbach (Isenach) weggeschwemmt wird.

²⁾ An dieser Stelle möchte ich auf den prinzipiellen Unterschied hinweisen, der besteht zwischen einem arsen-eisenhaltigen Quellsediment, das sich wie das hier beschriebene aus dem klaren Wasser einer juvenilen Quelle unter dem Einfluß der Atmosphäriten und dem Abnehmen des Kohlensäuretiters abscheidet, aus dem, wenn die Bedingungen zur Ablagerung günstige sind, arsenhaltige Mineralien entstehen können, und den Arseneisentintern (Pittizit), die umgekehrt als porodine Zersetzungsprodukte des Arsenkieses aufzufassen sind.

³⁾ P. JANNASCH. Neue gewichtsanalytische Methoden. Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F. IX. Band, (1907), S. 86.

⁴⁾ E. EBLER. Der Arsengehalt der Maxquelle etc. loc. cit., siehe S. 33 dieses Berichtes.

Arsenhaltige Mineralquellen¹⁾
(nach abnehmendem Arsengehalt angeordnet).

Ort und Name der Quelle	Art der Quelle	Angabe des Arsengehalts gr. in 1 Liter	Arsengehalt, vergleichbar umgerechnet in:			
			mg As ₂ O ₃ in 1 Liter	mg (AsO ₃) ^{'''} in 1 Liter	Millimole (AsO ₃) ^{'''}	Milligramm-Aequivalente (AsO ₃) ^{'''}
Roncegno (Südtirol) ²⁾	Eisensulfatwasser	0,09109 Na ₃ AsO ₃	42,6	52,9	0,430	1,29
Dürkheim, Maxquelle	warmer erdmuriatischer Kochsalz-Säuerling	0,0174 As₂O₃	17,4	21,7	0,176	0,53
La Bourboule (Frankreich)	alkal. muriat. Therme	0,024 Na ₃ AsO ₄	11,4	14,2	0,116	0,348
Levico (Tirol), Starkquelle ³⁾	Eisensulfat	0,006 As ₂ O ₃	6,0	7,5	0,061	0,183
Guberquelle, Srebrenica (Bosnien)	Eisensulfat	0,006 As ₂ O ₃	6,0	7,5	0,061	0,183
Val Sinestra (Engadin), Ulrichsquelle ⁴⁾	Eisenbicarbonat	0,00453 (AsO ₃) ^{'''}	3,7	4,5	0,037	0,111
Recoaro (Civillina, Italien)	Eisensulfat	0,0039 As(OH) ₃	3,1	3,9	0,032	0,096
Royat (Frankreich), St. Victor	alkal. muriat. Therme	0,0045 Na ₃ AsO ₄	2,1	2,6	0,021	0,063
Vals (Frankreich), Dominique	Eisensulfat	0,0035 Na ₃ AsO ₄	1,7	2,1	0,017	0,051
Vichy (Frankreich), Célestins	kalt alkalisch	0,002 Na ₃ AsO ₄	1,0	1,3	0,011	0,033
Haute rive (Frankreich), Puits foré	kalt alkalisch	0,002 Na ₃ AsO ₄	1,0	1,3	0,011	0,033
Vichy (Frankreich), Grand Grille	warm alkalisch	0,002 Na ₃ AsO ₄	1,0	1,3	0,011	0,033
Cudowa (Schlesien), Eugensquelle ⁵⁾	Eisenbicarbonat	0,002 Na ₃ AsO ₄	1,0	1,3	0,011	0,033

¹⁾ Bei den Quellen, bei denen keine nähere Literaturangabe angegeben ist, bezog ich mich auf die Zahlen in J. GLAX, Lehrbuch der Balneotherapie, 2 Bände. Stuttgart, 1897 und 1900.

²⁾ Chem. Ztg. 1886, 145.

³⁾ E. LUDWIG und v. ZEYNECK, Wiener klin. Wochenschrift. 1898.

⁴⁾ Bäder-Almanach. X. Ausgabe. S. 394 (1907).

⁵⁾ GLAX, Balneotherapie. I. Bd., S. 312; ebenda II. Bd. S. 367; 0,0025 g Ferroarsenit in 1000 Teilen.

Ort und Name der Quelle	Art der Quelle	Angabe des Arsengehalts gr. in 1 Liter	Arsengehalt, vergleichbar umgerechnet in:			
			mg As ₂ O ₃ in 1 Liter	mg (AsO ₃) ^{'''} in 1 Liter	Millimole (AsO ₃) ^{'''}	Milligramm-Aequivalente (AsO ₃) ^{'''}
Rippoldsau (Baden), Leopoldsquelle ⁶⁾	Eisenbicarbonat	0,0009 As ₂ O ₃	0,9	1,1	0,0089	0,0267
Mondorf (Luxemburg)	Kochsalzquelle	0,0007 As ₂ O ₃	0,7	0,9	0,0073	0,0219
Royat (Frankreich), St. Martin	alkal. muriat. Therme	0,0013 Na ₃ AsO ₄	0,6	0,8	0,0065	0,0195
Rippoldsau (Baden), Josephsquelle ⁶⁾	Eisenbicarbonat	0,0006 As ₂ O ₃	0,6	0,8	0,0065	0,0195
Monte Dore, Source Bertrand	warm alkalisch	0,001 Na ₃ AsO ₄	0,5	0,6	0,0049	0,0147
Rippoldsau, Wenzelsquelle ⁶⁾	Eisenbicarbonat	0,0004 As ₂ O ₃	0,4	0,5	0,0041	0,0123
Liebenstein (Sachsen-Meiningen), Herzog Georgs-Quelle ⁷⁾	Eisenbicarbonat	0,0004 As ₂ O ₅	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Hauptstollen ⁸⁾	Kochsalz-Therme	0,0007 Ca ₃ (AsO ₃) ₂	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Murquelle ⁸⁾	Kochsalz-Therme	0,00067 Ca ₃ (AsO ₃) ₂	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Fettquelle ⁸⁾	Kochsalz-Therme	0,00068 Ca ₃ (AsO ₃) ₂	0,35	0,4	0,0033	0,0099
Royat (Frankreich), César	alkal. muriat. Therme	0,0007 Na ₃ AsO ₄	0,33	0,4	0,0033	0,0099
Baden-Baden, Büttquelle ⁸⁾	Kochsalz-Therme	0,00041 Ca ₃ (AsO ₃) ₂	0,25	0,3	0,0024	0,0072
Kreuznach, Elisabethquelle	Kochsalzquelle	0,0004 Ca ₃ (AsO ₄) ₃	0,2	0,3	0,0024	0,0072
Kreuznach, Victoriaquelle	Kochsalzquelle	0,0004 Ca ₃ (AsO ₄) ₃	0,2	0,3	0,0024	0,0072
Liebenzell (Württemberg) ⁹⁾	Indiff. Therme	0,0002 As ₂ O ₅	0,17	0,2	0,0016	0,0048
Lausigk (Sachsen)	Eisensulfat	0,0001 As(OH) ₃	0,1	0,1	0,0008	0,0024

⁶⁾ H. WILL, Ann. Chem. Pharm. 61, 192.

⁷⁾ REICHARD, Arch. pharm. (3). 2, 124.

⁸⁾ BUNSEN und KIRCHHOFF, Pogg. Ann. 113, 358. — BUNSEN, Liebigs Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1861, 1091. — BUNSEN, Liebigs Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1882, 1630. — Vergl. Bäder-Almanach, X. Ausg. (1907), S. 222.

⁹⁾ HELL (1901). Prospekt: Bad Liebenzell. S. 6. und Deutsches Bäderbuch. (Berlin, 1907). S. 192.

quellen entstehen durch Auslaugung sulfidischer, die Eisenbikarbonat (Stahl)-Quellen durch Auslaugung oxydischer (bezw. oxydulischer) Eisenverbindungen; da wir das Arsen als steten Begleiter der Eisenerze, namentlich der sulfidischen kennen, nimmt es nicht Wunder, daß die Hauptvertreter der Arsenwässer die Eisensulfatquellen sind.

Aber die Dürkheimer Maxquelle ist eisenarm und arsenreich.

Über die Menge der Arsens in arsenhaltigen Mineralquellen gibt die Tabelle auf Seite 38 u. 39 Aufschluß, in welcher die arsenreichsten Quellen dem abnehmenden Arsengehalte nach bis herab zu einem Gehalte von 0,1 mg As₂O₃ in 1 Liter Quellwasser angeführt sind.

Eine weitere Tabelle, die ich einer kürzlich erschienenen Abhandlung von G. GANY¹⁾ entnehme, gibt über den Arsengehalt französischer Quellen Auskunft, deren arsenreichste (Quelle Choussy-Perrière in La Bourboule) im Arsengehalte erheblich hinter der Dürkheimer Quelle zurücksteht. Im sonstigen chemischen Verhalten sind die Quellen von La Bourboule den Dürkheimern am ähnlichsten.

Menge As in mg in 1 Liter:

La Bourboule	{	Choussy-Perrière	6,75	Aulus (Darmagnac)	0,30
		Croizat	6,12	Lexeuil (Dames)	0,26
		Clémence	3,19	Chaudesaigues (Par)	0,25
		Fenestre II.	2,15	Bourbon-Lancy	0,18
		Fenestre I	1,86	St. Honoré	0,17
		Vic sur Cère	3,06	Uriage	0,17
		Azérat	0,93	Plombières	0,10
		St. Nectaire (St. Césaire)	0,89	B. de Bigorre	0,10
		Royat (St. Victor)	0,69	Alet	Spuren
		Châtelguyon (Deval)	0,56	Barèges	—
		Bussang (Salmade)	0,48	Bourbon l'Archambault	—
		Vichy (Hôpital)	0,43	Campagne	—
		Mont Dore	0,36	Carcanières	—
		Salins-Moutiers	0,36	Châteauneuf	—
		Brides-les-Bains	0,32		

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Dürkheimer Maxquelle in Bezug auf Arsenkonzentration unter allen deutschen Quellen die erste und unter allen Quellen überhaupt die zweite Stelle einnimmt. Sie wird nur von der Quelle von Roncegno²⁾ in Südtirol übertroffen.

Über die naturgemäß sehr interessierende Wirkung des Dürkheimer Maxquellwassers auf den menschlichen und tierischen Organismus berichten Arbeiten von C. BACHEM,³⁾ F. BRENNER,⁴⁾ S. KAUFMANN⁵⁾, R. von den VELDEN⁶⁾ und C. von NOORDEN.⁷⁾

¹⁾ Dr. G. GANY (La Bourboule). Les sources arsenicales d'Europe. Communication faite au 8. Congrès international d'Hydrologie et Climatologie a Alger (avril 1909). Alger 1909, S. 11.

²⁾ Von der Quelle von Roncegno existieren leider keine Analysen von einwandfrei entnommenen Wasserproben. (Vergl. hierzu: W. EBSTEIN und E. LUDWIG. Zeitschrift für Balneologie. I (1908), S. 138.

³⁾ C. BACHEM. Münchener Medizinische Wochenschrift. Jahrg. 1909, Nr. 12.

⁴⁾ F. BRENNER. Zeitschrift für Balneologie. I (1909), Nummer 12 und Deutsche Medizinische Wochenschrift. Jahrg. 1909, Nummer 9.

⁵⁾ S. KAUFMANN. Der Kinder-Arzt (Zeitschrift für Kinderheilkunde). XX. Jahrg. (1909), S. 145 und 216.

⁶⁾ R. von den VELDEN. Münchener Medizinische Wochenschrift. Jahrg. 1909, Nr. 5.

⁷⁾ C. von NOORDEN. Medicinische Klinik. IV. Jahrg. (1910.) S. 4.

Was nun die Untersuchung der Radioaktivität der Dürkheimer Quelle, (— also die Entscheidung der Frage, in welcher Weise sowohl qualitativ als auch quantitativ die bis jetzt bekannten 29 radioaktiven Elemente in den Quellenbestandteilen vergesellschaftet sind —) anbelangt, so sind diese Versuche noch in vollem Gange und bei der Schwierigkeit der analytischen Behandlung der Radioelemente, von denen bei einer großen Anzahl nichts weiter als die Kinetik ihrer Umwandlung bekannt ist, auch noch weit von einem definitiven Abschluß entfernt.

Diejenigen Punkte, die meines Erachtens bei der Untersuchung der Radioaktivität von Gesteinen und Quellen, und insbesondere juveniler Quellen besonders berücksichtigt werden müssen, habe ich gerade im Hinblick auf die an der Dürkheimer Maxquelle bis jetzt erhaltenen Versuchsergebnisse an anderer Stelle¹⁾ dargelegt.

Diese Untersuchungen²⁾ haben bis jetzt die folgenden Ergebnisse gehabt. Sowohl das Quellwasser, als auch das aus der Quelle sich kontinuierlich entwickelnde Quellgas (mit dem jeweiligen Luftdruck etwas schwankend in 1 Stunde ca. 30 Liter Gas, das im wesentlichen aus Kohlendioxyd besteht), als auch die sich reichlich bildenden Quellsedimente³⁾ enthalten radioaktive Stoffe.

Das Quellwasser in einer solchen Menge, daß die in 1 Liter Maxquellenwasser enthaltenen Emanationen einen Sättigungsstrom von 2,4 mal 10⁻³ E. S. E.⁴⁾ zu unterhalten vermögen. Die radioaktiven Substanzen im Quellgas (wobei es sich natürlich nur um Emanationen handelt), vermögen pro 1 Liter Quellgas einen Sättigungsstrom von 7,7 × 10⁻³ E. S. E. zu unterhalten.

Die Quelle enthält nicht nur die verhältnismäßig kurzlebigen radioaktiven Emanationen, sondern auch solide, dauernd radioaktive Substanzen, die nach dem Entfernen oder Zerfallen der Emanationen im Wasser gelöst sind und zwar in einer Menge, daß sie pro 1 Liter Quellwasser einen Sättigungsstrom von 0,27 × 10⁻³ E. S. E. zu unterhalten vermögen. Unter der (übrigens nicht zutreffenden) Annahme, daß diese Substanzen nur Radium wären, enthielten demnach 250 kg Maxquellwasser etwa ebensoviel Radium, wie 1 g Uranpecherzrückstände.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation ist eine etwas langsamere, als die reiner Radium-Emanation. Während sich letztere in 3,86 Tagen zur Hälfte zersetzt, gebraucht die in der Maxquelle enthaltene Emanation hierzu 4,34 Tage.

Das Gemisch der aus der Emanation sich bildenden festen Substanzen (induzierte Radioaktivität) zersetzt sich dagegen nach einem Zeitgesetz, das dem des Radium A, B u. C (induzierte Radiumaktivität) sehr ähnlich ist.

Von ganz besonderem Interesse ist die Frage nach dem Gehalt der Quellsedimente und der Mutterlaugen an radioaktiven Stoffen. Denn Sedimente und Mutterlaugen stellen Anreicherungen für bestimmte Bestandteile des Quellwassers dar, und zwar die Sedimente für schwer

¹⁾ E. EBLER. Über die Radioaktivität der Mineralquellen. (Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Abteilung der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Salzburg, 1909.) Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XI, (1909) S. 526 und: Zeitschrift für Balneologie. II, (1909), S. 480.

²⁾ E. EBLER. Über die Radioaktivität der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. Hdt. Verhandlungen des Naturhist.-Mediz. Vereins zu Heidelberg. N. F. IX. Band. S. 87—115. Zeitschrift für angewandte Chemie. 21, (1908), S. 737.

³⁾ Siehe S. 33 u. 34 dieses Berichtes.

⁴⁾ Elektrostatische Stromstärke-Einheiten.

lösliche Bestandteile mit einem Anreicherungsverhältnis von 1:5000, weil aus 5000 g Quellwasser etwa 1 g Sediment entsteht und die Mutterlaugen für leicht lösliche Bestandteile mit einem Anreicherungsverhältnis von ca. 1:250, weil 1 kg Mutterlauge aus etwa 250 kg Quellwasser hergestellt wird.¹⁾

Die Quellsedimente und die Mutterlaugen enthalten nicht unbedeutliche Mengen radioaktiver Substanzen und infolge der Anreicherung treten Stoffe zu Tage, die sich im ursprünglichen Quellwasser nicht direkt zu erkennen geben. Tritt doch beispielsweise auch das Rubidium und Caesium erst in den Mutterlaugen hervor. Aus diesem Grunde haben Mutterlaugen und Sedimente juveniler Quellen ein erhebliches chemisches Interesse, denn in diesen Anreicherungsprodukten vulkanischer Massen besteht die größte Aussicht, seltene oder gar bis dahin unbekannt Substanzen mit Hilfe empfindlicher analytischer Reaktionen zu finden.

Die in 125 g lufttrockenem Maxquellsediment enthaltenen radioaktiven Substanzen unterhalten, wenn das Sediment frisch der Quelle entnommen wurde, 12 Stunden nach der Entnahme aus der Quelle einen Sättigungsstrom von 32×10^{-3} E. S. E. — Drei Monate nach der Entnahme aus der Quelle unterhielt dasselbe Sediment pro 125 g nur noch einen Sättigungsstrom von $12,8 \times 10^{-3}$ E. S. E.

Auch sonst zeigen die lufttrockenen Dürkheimer Sedimente starke Schwankungen in der Radioaktivität — bis sie schwach geglüht wurden, wonach sie eine dauernde und konstante Aktivität von etwa $6,5 \times 10^{-3}$ E. S. E. zeigen.

Dieses Verhalten rührt, wie besondere Versuche zeigten, offenbar von dem hohen Gehalte der Sedimente an Kieselsäure,²⁾ die in kolloidalem Zustande ein starkes Absorptionsvermögen für radioaktive Gase (Emanationen) hat, aber diese Eigenschaft verliert, wenn man sie durch Glühen in Siliciumdioxid umwandelt.

Die Aktivität der Quellsedimente zeigt uns — und dies gilt ganz allgemein — daß solche Quellen, wenn sie überhaupt Sedimente bilden, stark radioaktive Sedimente erzeugen, die neben den Emanationen primär aktive Substanzen im Quellwasser gelöst enthalten; während der Emanationsgehalt der Wasser in keiner Beziehung zur Aktivität der Sedimente zu stehen braucht.

Die nähere chemische Untersuchung³⁾ der Quellsedimente hat nun bis jetzt gezeigt, daß ein erheblicher Teil der Aktivität der Sedimente auf einem Gehalt an Radioblei beruht. Dabei sind unter »Radioblei« aktive Produkte zu verstehen, die sich chemisch-analytisch mit dem Blei abscheiden, als primären aktiven Bestandteil das Radium D und als strahlende Bestandteile das Radium E₂ und Radium F (Polonium) enthalten.

¹⁾ Bei dem Handelspräparat »Dürkheimer Mutterlauge« sind die chemischen Verhältnisse insofern etwas unklar und undefiniert, weil diese Mutterlauge aus den Wässern mehrerer Dürkheimer Quellen, die zusammen gradiert werden, hergestellt wird. Auch der Zusatz fremden Steinsalzes (cf. S. 27) ist zu beachten. Das Chlornatrium wird übrigens aus den Mutterlaugen zum größten Teil wieder herauskrystallisiert. — Die Maxquelle liefert zwar viel Sediment, jedoch bildet sich dieses so langsam, daß man das Wasser — da ja die Quelle einen konstanten Zufluß hat — nicht stauen kann, bis alles Sediment ausgefallen ist. Späterhin wird das Maxquellwasser mit anderen Quellen vereinigt und es findet gemeinsames Absedimentieren statt. Deshalb sind auch die »Dürkheimer Quellsedimente« — wenn man nicht besonders die Maxquelle absedimentieren läßt — chemisch nicht einheitlich.

²⁾ Siehe S. 33.

³⁾ Diese Untersuchungen, sowie auch die der Mutterlaugen sind zur Zeit im Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidelberg im Gange.

Lediglich das »analytische Mitgehen« der Aktivität mit dem Blei könnte auch in der Weise erklärt werden, daß bei der analytischen Aufarbeitung Bleisulfat entsteht, dem Radiumsulfat beigemischt ist; ebenso wie das Anreichern von Aktivität beim Baryum noch kein definitiver Beweis für das Vorhandensein von Radium ist. Der Nachweis, daß es sich um Radium D, E und F und nicht um Radium handelt wird in dreierlei Weise geführt.

1. Verflüchtigt sich Radium D verhältnismäßig viel leichter (unterhalb 1000°) als Radiumsalze.
2. Unterscheiden sich die α -Strahlen des Radiums von denen des Poloniums (Radium F) in ihrer Anfangsgeschwindigkeit (Reichweite). (Radium 3,50 und Polonium 3,86 cm in Luft.)
3. Läßt sich aus wässrigen Lösungen von Radiobleipräparaten das Polonium für sich auf gewissen Metallen niederschlagen und durch seine charakteristischen Zerfallskonstante als Radium F identifizieren. (Halbierungskonstante des Radium F = 143 Tage).

Die Mutterlaugen unterhalten dauernd einen Sättigungsstrom von $2,03 \times 10^{-3}$ E. S. E. pro 1 Liter.

Unter der Annahme, daß die in den Mutterlaugen enthaltene radioaktive Substanz nur Radium wäre, enthielten danach 34 kg Dürkheimer Mutterlauge ebensoviel Radium wie 1 g Uranpecherzrückstände. Die in den Mutterlaugen nach Abscheidung geringer Mengen Radioblei noch enthaltenen radioaktiven Substanzen verhalten sich aber zum Teil bei den chemischen Trennungen wie ein Alkalimetall.

Die Radioaktivität der Alkalimetalle, insbesondere der Kalium- und Rubidium-Verbindungen, ist jetzt von den verschiedensten Forschern¹⁾ sicher nachgewiesen und stellt zur Zeit eines der wichtigsten und interessantesten Probleme der Radioaktivität dar. Denn es gibt nur zwei Erklärungen für diese Erscheinung.

I. Die Radioaktivität der Kalium- und Rubidiumverbindungen ist eine Atomeigenschaft des Kaliums, bzw. Rubidiums. Dann gehörten Kalium- und Rubidium zu den typisch radioaktiven Elementen und nähmen eine ganz besondere Stellung unter den Elementen ein; auch wäre dann die Frage nach ihren Umwandlungsprodukten aufzuwerfen.

II. Die Aktivität der Kalium- und Rubidium-Verbindungen rührt von einer geringfügigen Beimischung eines sechsten noch schwereren Alkalimetalles, als das Caesium her, dem wir wegen seiner Zugehörigkeit zur Radium-Uranium-Thorium-Periode im periodischen System der Elemente radioaktive Eigenschaften zuschreiben müßten.

Ich neige zu dieser letzteren Anschauung, und habe schon zu Beginn des Jahres 1907 gerade im Hinblick auf die Beobachtungen an der Dürkheimer Maxquelle darauf hingewiesen, daß die größte Aussicht jenes höhere Homologe des Caesiums, das elektropositivste Element, zu finden dort besteht, wo vor einem halben Jahrhundert das Rubidium und Caesium,

¹⁾ N. R. CAMPBELL. Jahrbuch der Radioaktivität. II. (1905). S. 434. — Proc. Cambridge Philos. Soc. 13. (1906). S. 282; 14. (1907). S. 211 u. 557.

A. WOOD u. N. R. CAMPBELL. Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. (1907). S. 15

J. C. Mc. LENNAN. Physikal. Zeitschrift. 9. (1908). 510.

LEVIN und RUER. Physikal. Zeitschrift. 9. (1908). 248 und 10. (1909). 576.

R. J. STRUTT. Royal Society London. Meeting of 19. November 1908.

E. HENRIOT. Compt. rend. de l'Acad. d. sciences. 148. (1909). 910.

W. W. STRONG. Americ. Chem. Journ. 42. (1909). 147.

seine nächsten Verwandten, gefunden wurden. Auf die Isolierung jener Substanz hinzielende Trennungen, bei denen die Radioaktivität als treue Führer benutzt wurde, durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf und durch fraktioniertes Ausfrieren der Alkalibestandteile der Dürkheimer Mutterlaugen, haben bis jetzt sehr schlechte Ausbeuten und noch keine positiven Resultate ergeben.

Eine »Unstimmigkeit« besteht noch zwischen der Aktivität der Alkalibestandteile der »Dürkheimer Mutterlaugen« und der Radioaktivität gewöhnlicher Kalisalze:

Die Aktivität der Mutterlaugen beruht im Wesentlichen auf dem Gehalt an einer gasförmigen radioaktiven Substanz (einer Emanation) die sich z. B. durch Wasserdampf oder einen Luftstrom aus den Mutterlaugen zum Teil entfernen läßt. Aber nach dieser Entfernung reichert sich allmählich im Verlauf einiger Tage diese Substanz wieder an. Das ursprüngliche, die Emanation erst erzeugende radioaktive Element ist also in Lösung in der Mutterlauge enthalten und dadurch, daß es durch seinen Zerfall die Emanation in dem Maße erzeugt, wie diese zerfällt, erteilt diese Substanz trotz ihrer geringfügigen Menge den Mutterlaugen eine dauernde und erhebliche Radioaktivität.

Für die Radioaktivität gewöhnlicher Kalisalze ist aber in der letzten Zeit übereinstimmend von verschiedenen Forschern nachgewiesen worden, daß die Kalisalze keine Emanation liefern. Zur Vervollständigung dieser »Unstimmigkeit« wäre aber noch nachzuweisen, daß die emanierende Substanz identisch mit den radioaktiven Alkalibestandteilen ist; es ist ja auch der Fall denkbar, daß in den Dürkheimer Quellen mehrere unbekannte radioaktive Substanzen vergesellschaftet sind.

Neben der Trennung event. verschiedener radioaktiver Substanzen und der Messung der Geschwindigkeits-(Halbierungs)-Konstanten ist das Hauptziel der praktischen Arbeit zur Zeit reine Alkalisalze (des Kaliums, Rubidiums und auch des Caesiums) aus den Dürkheimer Mutterlaugen und ähnlichen Naturprodukten herzustellen und zu untersuchen, ob bei diesen das Verhältnis zwischen Radioaktivität und Alkalimetallgehalt eine konstante und dieselbe Zahl ist, wie bei den gewöhnlichen Alkalisalzen.

Da dieser Bericht sich allmählich immer mehr vom Tatsächlichen auf das Gebiet der Probleme begeben hat, schließe ich denselben in der Hoffnung gezeigt zu haben, ein wie großes Interesse die Chemie und die Geologie an der möglichst genauen Untersuchung der angereicherten Bestandteile juveniler Quellen hatte und stets haben wird.

Heidelberg, Dezember 1909.

Von 1882 ab erscheinen die »Berichte« als selbständige Veröffentlichungen unter der Redaktion des jeweiligen Schriftführers.

Sie (15. Bericht 1882 bis 38. Bericht 1905) werden (soweit der Vorrat reicht), an Mitglieder zum Preise von Mk. —.50 für das Exemplar durch den Schatzmeister (Dr. BECK, Stuttgart) abgegeben, das Doppelheft 1906/07 (39.—40.) zu Mk. 1.—. Bericht 41 (1908) kostet wieder Mk. —.50, Bericht 42 (1909) dagegen Mk. 1.—. Nichtmitglieder bezahlen jeweils den doppelten Preis.

Sonderabdrücke der Exkursionsberichte der Heidelberger Versammlung (S. 6—39 des 42. Berichtes, 1909) sind in der Buchhandlung von KÖSTER, Heidelberg, zum Preise von Mk. —.40 käuflich zu haben.

Die vom Verein herausgegebene **Tektonische Karte Südwestdeutschlands**, vier Blatt im Maßstabe 1 : 500 000, 1898, kann, soweit der Vorrat reicht, von den Vereinsmitgliedern durch den Schatzmeister des Vereins, Herrn Dr. C. BECK, Stuttgart, Wagenburgstraße 10, zum herabgesetzten Preise von Mk. 1.— für alle 4 Blätter, zu Mk. —.50 für das einzelne Blatt, wozu noch Mk. —.30 für Porto und Verpackung kommen, bezogen werden. Nichtmitglieder können sie zum Preise von Mk. 3.— durch den Verlag von J. PERTHES in Gotha beziehen. Einzelblatt Mk. 1.50.

Den **Vorstand** des Vereines bilden seit dem 14. April 1909 die Herren: Prof. Dr. ADOLF SAUER, Direktor des mineralogisch-geologischen Institutes der technischen Hochschule zu Stuttgart und der geologischen Landesaufnahme von Württemberg, Vorsitzender; Prof. Dr. WILHELM SALOMON, Direktor des geologisch-paläontologischen Institutes der Universität Heidelberg, stellvertretender Vorsitzender und Schriftführer; Dr. CARL BECK Stuttgart, Wagenburgstraße 10, Schatzmeister.

Manuskripte der Exkursionsberichte und Vorträge müssen bis spätestens 15. Mai an den Schriftführer eingesendet werden, da sonst die rechtzeitige Ausgabe der Berichte unmöglich ist.

Die Manuskripte gelangen, abgesehen von den Exkursionsberichten, in der Reihenfolge des Einganges zum Abdruck. Für Form und Inhalt sind allein die Verfasser verantwortlich. Wenn dem Verein durch nachträglich vorgenommene, über das übliche Maß hinausgehende Autorkorrekturen oder Unleserlichkeit der Manuskripte Unkosten entstehen, haben die Verfasser dafür aufzukommen.

Diese erhalten 50 Abzüge ihrer Arbeiten mit Umschlag kostenfrei, auf Wunsch weitere Abzüge zum Selbstkostenpreise des Vereines.

Diese Kosten betragen für je 50 Exemplare einschließlich Umschlag:
für 1/4 Bogen Mk. 1.25
" 1/2 " " 1.70
" 1 " " 2.50.

Für beigegebene Tafeln wird je nach der Zahl der Falze 0.80 Mk., 1,15 Mk. bzw. 1,50 Mk. für je 50 Exemplare mehr berechnet.

Um den Satz zu erleichtern und Korrekturen zu vermeiden, werden die Autoren gebeten, in ihren Manuskripten die folgenden Zeichen zu verwenden:

- Autornamen ~~~~~ Majuskel
- Fossilienamen - - - - - cursiv
- wichtige Dinge _____ gesperrt
- besonders wichtige Dinge ===== fett.

Alle auf den Druck bezüglichen Mitteilungen sowie Korrekturen und Revisionsabzüge sind an den Schriftführer und nicht an die Druckerei zu senden.

Als Adresse ist anzugeben: **Geologisch-Palaeontologisches Institut, Heidelberg, Hauptstraße 52** (zu Händen von W. Salomon).

Neu-Anmeldungen von Mitgliedern nimmt Dr. C. Beck, Schatzmeister des Vereines, Stuttgart, Wagenburgstr. 10, entgegen. (Eintrittsgeld 2 Mk., Jahresbeitrag 2 Mk. Die Mitglieder erhalten die Jahresberichte kostenlos.)

