

Die Bestimmung der Radioaktivität im Wasser

Autor(en): **Müller, Wilhelm / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **14 (1923)**

Heft 6

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983057>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10. — per Jahrgang. — Suisse fr. 10. — par année.

Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XIV

1923

HEFT 6

Die Bestimmung der Radioaktivität im Wasser.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Die Entdeckung des Radiums und seiner Zerfallsprodukte und das Studium der Radioaktivität bewirkte einen förmlichen Umsturz auf chemischem Gebiete, indem viele der bisher geltenden Anschauungen von Stoff und Energie völlig modifiziert werden mussten. Dies erklärt das grosse Interesse, welchem das Studium der radioaktiven Körper in stets steigendem Masse begegnet.

Bald nach der Entdeckung des Radiums zeigten *Elster* und *Geitel*¹⁾, dass fast alle Bodenarten und infolgedessen auch Bodenluft und Quellen radioaktive Stoffe in grössern oder kleineren Mengen enthalten. In der Bodenluft ist ein gasförmiges Zerfallsprodukt des Radiums, die sog. *Emanation* vorhanden. Diese ist, wie alle Gase, in Wasser löslich und findet sich deshalb auch in den Quellen. Da nach *Himstedt* die Heilkraft eines Wassers — vorausgesetzt, dass dieselbe nicht durch seine chemische Zusammensetzung bedingt ist — auf seinem Emanationsgehalt beruht, sind wohl sämtliche Heilquellen Europas und auch diejenigen vieler anderer Länder daraufhin untersucht worden. In den Prospekten der Badeetablissemante fehlt eine Angabe über den Emanationsgehalt des betreffenden Wassers nie. Aber an einer einwandfreien Methode zur Emanationsmessung hat es bisher gefehlt, so dass — je nach der Wahl der Messmethode — die Angaben über Quellaktivitäten bis zu 50% voneinander abwichen. Absichtliche Täuschungen zu Reklamezwecken waren sehr leicht möglich, und es war schwer, die Angaben über die Emanationsgehalte richtig zu bewerten. Es war deshalb dringend nötig, die Mess-

¹⁾ *Elster* und *Geitel*, Phys. Ztschr. **3**, 574 (1902).

weise radioaktiver Quellen zu vereinheitlichen. Dies geschah auf einer vom sächsischen Bergamt und vom Freiburger Radium-Institut angeregten, am 27. und 28. Mai 1921 in Freiberg i. S. abgehaltenen Tagung. An diesem Kongress waren die wichtigsten deutschen und österreichischen Radiuminstitute, die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg und die hauptsächlichsten Badeorte Böhmens und Sachsens vertreten. Die Versammlung diskutierte die bisher gebräuchlichen Messmethoden und stellte zum Schluss 4 Grundsätze auf, denen in Zukunft bei Aktivitätsbestimmungen nachgelebt werden sollte. Bevor ich diese Richtlinien zitiere, muss ich die Technik der Emanationsmessung kurz besprechen.

Unter Radioaktivität oder Emanationsgehalt einer Quelle versteht man die in 1 Liter Wasser enthaltene Emanationsmenge. Wie lässt sich nun diese Menge quantitativ bestimmen?

Das Radium und seine Zerfallsprodukte, also auch die Emanation, senden spontan und dauernd dreierlei Strahlen, die α -, β - und γ -Strahlen aus. Diese ionisieren die Luft, d. h. sie machen sie für den elektrischen Strom leitend. Mit steigender Emanationsmenge nimmt die Ionisation zu.

Wird ein auf ein bestimmtes Potential aufgeladenes Elektroskop in solch einen ionisierten Luftraum gebracht, so wird dasselbe entladen. Die Schnelligkeit der Entladung, d. h. der sekundliche Spannungsabfall, ist ein Mass für die Ionisation der Luft und somit auch für die vorhandene Emanation. Auf dieser einfachen Beziehung zwischen Spannungsabfall und Emanationsmenge beruhen die Methoden zur Bestimmung der Emanation.

Man unterscheidet zwei prinzipiell verschiedene Messverfahren:

1. Die Methode der direkten Messung des Ionisationsstromes;
2. Das Vergleichsverfahren.

Bei der *1. Methode* misst man den Ionisationsstrom, welcher in einer Ionisationskammer durch die α -Strahlung der im Wasser befindlichen, aus ihm herausbeförderten Emanation erzeugt wird. Die Grösse dieses Ionisationsstromes gilt als Mass für die Aktivität des betreffenden Wassers. Diese beträgt *1 Mache-Einheit*, wenn die Emanation aus 1 Liter Wasser, ohne Zerfallsprodukte, einen Strom von $1/1000$ der elektrostatischen Einheit zu unterhalten vermag.

Beim *2. Verfahren* vergleicht man die Ionisationswirkungen der zu messenden und einer im Laboratorium in genau bestimmter Grösse hergestellten Emanationsmenge. Da dieselbe in der internationalen Gewichtseinheit *Curie* angegeben wird, erhält man auch die Grösse der unbekanntenen Emanationsmenge in Curie.

Bisher war in der Praxis der Quellmessungen vorzugsweise das *1. Verfahren* gebräuchlich und zwar meistens unter Anwendung des *Fontaktoskops* von *Engler* und *Sieveking*²⁾.

²⁾ *H. Sieveking*, Phys. Ztschr. **6**, 700 (1905).

Das Fontaktoskop besteht aus einer 10 Liter-Kanne mit aufgesetztem Elektrometer. Man füllt eine gewisse Menge des zu messenden Wassers in die Kanne, schüttelt vor dem Aufsetzen des Elektrometers 1 Minute lang und treibt dadurch die Radium-Emanation aus dem Wasser in die darüber befindliche Luft der Kanne. Nun setzt man das Elektrometer auf, lädt das System und beobachtet den Abfall der Ladung. Diesem Spannungsabfall entspricht ein Strom i , der von dem geladenen System durch die ionisierte Luft zur Kannenwandung und von da zur Erde abfließt. Dieser Strom lässt sich aus der Formel:

$$i = C \cdot \frac{V_1 - V_2}{T}$$

errechnen, wobei C die Kapazität des geladenen Systems und V_1 und V_2 die am Anfang und Ende der Zeitdifferenz T am Elektrometer abgelesenen Spannungswerte (Volt) bedeuten.

Die Bestimmung der Kapazität C , die bei manchen Elektrometern mit den Ausschlägen schwankt, bietet gewisse Schwierigkeiten. Ausserdem ist der aus obiger Formel berechnete Stromwert in mehreren Beziehungen zu korrigieren. Da diese Korrekturen zum Teil nicht genau in Rechnung gesetzt werden können, ist eine absolut sichere Messung des Ionisationsstromes nach dieser Methode sehr schwierig. Dieselbe ist somit für die Quellpraxis, die ein technisch einfaches, aber genügend zuverlässiges Verfahren wünscht, ungeeignet. Zudem ist bei dieser Methode die Wirkung der Zerfallsprodukte der Emanation sehr schwer in Rechnung zu setzen.

Anders verhält es sich mit dem *Vergleichsverfahren*.

Zur Herstellung der bei dieser Methode nötigen, genau dosierten Emanationsmenge benutzt man sogenannte Normallösungen, die eine ganz bestimmte Menge Radiumsalz enthalten. Wird eine solche Lösung in einem hermetisch verschlossenen Kölbchen stehen gelassen, so bildet sich durch Zerfall des Radiums Emanation. Dieser Zerfall geht gesetzmässig vor sich. Hat die Lösung mindestens 3 Wochen ruhig gestanden, so enthält sie für jedes mg in ihr gelöste Radiumsalz eine konstante, genau bekannte Emanationsmenge. Nach einem Tag sind 16,5%, nach 2 Tagen 30,2%, nach 3 Tagen 41,7%, nach 4 Tagen 51,3% und nach 30 Tagen 100% der mit dem vorhandenen Radium im Gleichgewicht stehenden Emanationsmenge erzeugt. So weiss man jederzeit, welche Emanationsmenge vorhanden ist. Um die Ionisationswirkung dieser *bekannt*en Emanationsmenge zu messen, kann jede sogenannte Emanationselektrometeranordnung dienen. Diese besteht aus einem zylindrischen Ionisationsraum, dessen Wandung 2 Schlauchansätze trägt, durch welche die emanationshaltige Luft zu- und abgeführt werden kann. In diesen Raum ragt ein Zerstreungsstab, der über Bernsteinisolation mit einem Elektrometer beliebiger Form verbunden ist. Das die Normallösung ent-

haltende Kölbchen wird durch ein Gummizirkulationsgebläse mit dem Ionisationsraum verbunden und die Emanation in die Ionisationskammer übergetrieben. Wie bei Methode 1 wird der sekundliche Spannungsabfall gemessen.

Die *unbekannte* Emanation des zu untersuchenden Wassers wird in später zu erläuternder Weise ebenso in die Ionisationskammer gepumpt und ihre Wirkung gemessen. Die beiden Wirkungen werden dann miteinander verglichen. Nachträgliche Korrekturen fallen hier weg, vorausgesetzt, dass man beide Emanationsmessungen im selben Ionisationsraum und gleich lange nach Einführung der Emanation in denselben vornimmt, dass man zwischen denselben Spannungswerten am Elektrometer arbeitet und dass das Verhältnis von Flüssigkeitsmenge zu Luftraum dasselbe bleibt.

Eng mit dem Messverfahren hängt die Wahl der Einheit, in der der Emanationsgehalt ausgedrückt wird, zusammen. Wissenschaftliche Untersuchungen werden stets nach dem *Vergleichsverfahren* ausgeführt; infolgedessen wird bei diesen Messungen die Emanationsmenge immer in *Curie-Einheiten* angegeben. In der Quellpraxis dagegen war — wie schon oben gesagt — die *Methode der direkten Strommessung* bisher allein gebräuchlich. Da dieses Verfahren zur *Mache-Einheit* führt, so wurden die Quellaktivitäten stets in dieser Einheit ausgedrückt. Wie wir gesehen haben, sind aber das Strommessverfahren und die darauf basierenden Emanationswerte unsicher und ungenau. Es wäre deshalb wünschbar, auch in der Quellpraxis die direkte Methode aufzugeben und durch das Vergleichsverfahren zu ersetzen; die Emanationsmengen würden dann in Curie-Einheiten erhalten.

Die Methodik der Quellmessungen würde dadurch weit wissenschaftlicher.

Die oben erwähnte Freiburger-Tagung suchte die Bedürfnisse der Praxis mit den Anforderungen der Wissenschaft in Einklang zu bringen und stellte nach gewalteter Diskussion folgende 4 Grundsätze auf:

1. Den Emanationsmessungen von Quellwässern sind in Zukunft Normallösungen zu Grunde zu legen, die Messungen also nach der Vergleichsmethode auszuführen.

2. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg liefert Interessenten Radium-Normallösungen von der Grössenordnung 10^{-6} mg Radium.

3. Als internationale Radiumemanations-Einheit wird das *Curie* anerkannt. Als praktische Einheit für die Angabe der Radioaktivität von Quellen wird 10^{-10} *Curie pro Liter* empfohlen und dafür der Name *Eman* vorgeschlagen. 1 Curie ist diejenige Emanationsmenge, die mit 1 g Radium im Gleichgewichte steht.

$$10^{-10} \text{ Curie pro L} = 1 \text{ Eman}$$

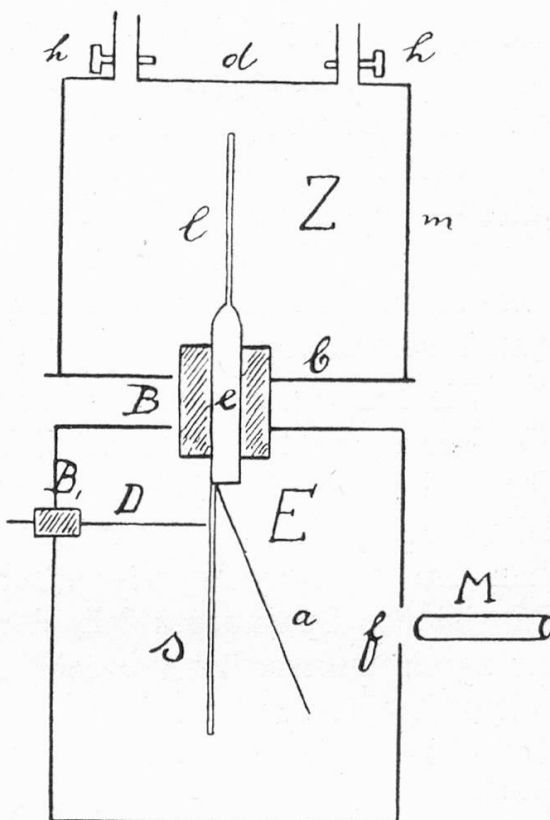
$$1 \text{ Mache-Einheit} = 3,64 \text{ Eman.}$$

4. Bei Emanationsmessungen von Quellen ist nicht das Wasser selbst, sondern die ausgetriebene Emanation in den Messraum zu bringen.

Mit diesen Beschlüssen scheidet die Methode der direkten Strommessung, die Mache-Einheit und das Fontaktoskop von *Engler* und *Sievingking* für quantitative Quellmessungen aus. An ihre Stelle treten das *Vergleichsverfahren*, die neue Einheit *Eman* und das *Elektrometer* nach *Schmidt*³⁾.

Der *Schmidt'sche Apparat*, den auch ich zu meinen Messungen benutzte, besteht aus einem Elektroskop mit aufgeschraubtem zylinderförmigem Zerstreungs- oder Ionisationsgefäß. Nebenstehende schematische Skizze veranschaulicht ihn. Das Zerstreungsgefäß *Z* hat einen Messingmantel *m*, der luftdicht auf den Boden *b* aufgeschraubt und ebenfalls hermetisch durch den Deckel *d* nach oben abgeschlossen ist. In *d* sind 2 gut schliessende Hähne *h* angebracht, durch welche die emanationshaltige Luft in den Ionisationsraum ein- und aus ihm austreten kann. Sobald Emanation ins Zerstreungsgefäß eintritt, wird dessen Luftinhalt für Elektrizität leitend, und der zuvor geladene Leiter *l* gibt seine Ladung ab. Die Geschwindigkeit dieses Spannungsabfalles wird im Elektroskop *E* gemessen. Zerstreungsgefäß und Elektroskop sind durch den Messingstift *e*, an dem oben der Leiter *l* und unten der Blättchenträger *s* befestigt ist, miteinander verbunden. Das Bernsteinstück *B* dient als Isolator. Der Leiter *l* wird geladen, indem man einen durch die Wand des Elektroskops isoliert (Bernsteinstück *B*₁) hindurchgehenden Draht *D* mit einer geriebenen Siegelack- oder Hartgummistange berührt. Die Ladung zeigt sich am Ausschlag des Blättchens *a*, dessen Stellung auf einer Skala mittelst des geeignet angebrachten Mikroskops *M* durch das Fenster *f* abgelesen wird.

Wird der Leiter *l* infolge Ionisationswirkung durch Emanation entladen, so fällt das Blättchen *a* in seine Ruhestellung zurück. Die Schnelligkeit des Zurückfallens wird bestimmt, indem man die Zeit misst, die das Blättchen zum Durchlaufen der Skala oder eines Teils derselben braucht. Man erhält so den Spannungs- oder Voltabfall pro Sekunde, der der Ionisationsstärke und somit auch der Emanationsmenge proportional ist.



³⁾ *H. W. Schmidt*, *Phys. Ztschr.* **6**, 561 (1905).

Wegen seiner Handlichkeit kann der *Schmidt'sche* Apparat im Rucksack transportiert und an jedem beliebigen Ort auf dem zugehörigen Stativ aufgestellt werden. Dadurch ist es möglich, Emanationsmessungen an Ort und Stelle vorzunehmen. Das ist bei Quellmessungen, bei denen es sehr auf die Probeentnahme ankommt, ein immenser Vorteil. Geschieht nämlich das Abfüllen der Wasserproben nicht von sachkundiger Seite, so können sich die grössten Fehler einschleichen. Abgesehen von Emanationsverlusten durch Eindringen von Tagwasser kann schon durch unvorsichtige Berührung des Wassers mit der Luft Emanation verloren gehen; andererseits wird zuviel gefunden, wenn radioaktive Gase durch das Wasser aufsteigen.

Die Wässer enthalten in der Regel nur Emanation und nicht Radiumsalz. Das erkennt man daran, dass ihr Emanationsgehalt zeitlich abnimmt und nicht — wie es bei Anwesenheit von Radiumsalz der Fall wäre — sich spontan neu bildet.

Die Korrektur für den zeitlichen Zerfall der Emanation, die bei Messungen im Laboratorium nötig ist, fällt bei Bestimmungen an der Quelle selbst weg.

Die Emanationsmessung geschieht wie folgt:

Der Apparat wird an möglichst ebener Stelle in unmittelbarer Nähe der Quelle oder des Brunnens stabil aufgestellt und mittelst eines Drahtes leitend mit der Erde verbunden. Vor der eigentlichen Messung bestimmt man den sogenannten *Normalverlust* oder die *natürliche Zerstreung*. Das ist der Spannungsabfall, der auftritt, auch wenn keine Emanation ins Zerstreungsgefäss gebracht worden ist. Da die Luft niemals ein absoluter Nichtleiter ist, so wird stets etwas Elektrizität aus dem geladenen Leiter I ausströmen; es wird also immer *natürliche Zerstreung* vorhanden sein. Diese ist aber normalerweise sehr klein und beträgt nur wenige Millivolt pro Sekunde. Ist sie grösser, so rührt dies von einem Isolationsmangel des Apparates oder davon her, dass der Zerstreungszylinder von einer frühern Messung noch aktiv geladen ist. Um dies zu verhüten, bläst man nach jeder Bestimmung die Emanation aus der Ionisationskammer heraus.

Ist der Normalverlust bestimmt, so füllt man 500 cm³ des zu untersuchenden Wassers möglichst vorsichtig in eine verschliessbare mit 2 Hähnen versehene Metallkanne, die zum Apparat geliefert wird und einen Inhalt von ca. 1700 cm³ hat. Nach Verschluss der Kanne schüttelt man dieselbe 1¹/₂ Minuten. Diese Zeit genügt, wie experimentell erwiesen ist, um die Emanation aus dem Wasser in die Kannenluft überzuführen und darin gleichmässig zu verteilen. Man bringt dann Schläuche und Zirkulationsgebläse an den Hähnen von Kanne und Zerstreungsgefäss an, öffnet die Hähne, setzt Gebläse und Stoppuhr gleichzeitig in Gang und treibt während genau *einer Minute* die emanationshaltige Kannenluft im Kreislauf durch Kanne, Schläuche und Zerstreungsgefäss. Nun

schliesst man die Hähne und misst den Spannungsabfall. Von diesem subtrahiert man den zu Anfang bestimmten Normalverlust und erhält so den durch die Emanation des untersuchten Wassers hervorgerufenen Voltabfall, der ein Mass für den fraglichen Emanationsgehalt ist.

In dieser Weise ging ich bei meinen Quellmessungen stets vor. Aber nicht nur in Bezug auf den *Messapparat*, sondern auch hinsichtlich der *Messmethode* befolgte ich die Freiburger Vereinbarungen. Ich wandte das *Vergleichsverfahren* an und musste deshalb mein Elektrometer mit einer Radium-Normallösung eichen. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Charlottenburg liefert solche Lösungen, deren Radiumgehalt nach der γ -Strahlenmethode bestimmt wurde, in zugeschmolzenen Ampullen. Daraus füllt man die Lösung quantitativ in einen Glaskolben um. Dieser kann luftdicht verschlossen werden; mittelst eines sinnreich konstruierten Systems von Glasröhren und -hähnen kann aber auch Luft durch Kolben und Normallösung gepumpt werden. Man treibt nun mit einem Gebläse alle in der Normallösung vorhandene Emanation heraus und taucht — um dies zu beschleunigen — zweckmässig den Kolben in 60° warmes Wasser. Die Lösung bleibt aber nicht emanationsfrei, sondern infolge des Radiumzerfalls bildet sich sogleich neue Emanation. Nach ca. 3 Wochen ist die entstandene Emanation mit dem vorhandenen Radium im Gleichgewicht. Es gilt dann die Beziehung:

$$1 \text{ g Radium} = 1 \text{ Curie}$$

$$10^{-10} \text{ g Radium} = 10^{-10} \text{ Curie} = 1 \text{ Eman.}$$

Da der Radiumgehalt der Normallösung bekannt ist, so kennt man gemäss obiger Gleichung auch ihren Emanationsgehalt. Und zwar kann man denselben für jeden beliebigen Zeitpunkt angeben, weil der Radiumzerfall nach genau bekannten Gesetzen erfolgt.

Um das Elektrometer zu eichen, führt man die in der Normallösung vorhandene, genau bekannte Emanationsmenge in die Zerstreungskammer über und bestimmt — gleich wie oben bei Quelluntersuchungen beschrieben — den dadurch hervorgerufenen Spannungsabfall. Subtrahiert man hievon den «Normalverlust», so erhält man den von der *bekanntem Emanationsmenge E* hervorgerufenen *Voltabfall V*.

Da sich ja der Emanationsgehalt der Normallösung stets regeneriert, so kann die Messung des Spannungsabfalles öfters wiederholt werden. Man führt sie nach verschieden langen Wartezeiten, d. h. mit verschiedenen grossen Emanationsmengen aus. Da bei gleichen Flüssigkeitsvolumina Emanationsmenge und Spannungsabfall proportional sind — Messung im selben Apparat vorausgesetzt — so ist der aus verschiedenen Bestimmungen resultierende Quotient $\frac{E}{V}$ eine Konstante.

Als Mittelwert aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen fand ich für mein Elektrometer: $\frac{E}{V} = 0,211$.

Die Bestimmung von $\frac{E}{V}$ — die Eichung des Apparates — wird ein für allemal vorgenommen.

Die Berechnung einer unbekanntem Emanationsmenge gestaltet sich nun wie folgt:

Die zu messende Emanationsmenge E_1 irgend eines Wassers rufen den *Voltabfall* V_1 hervor. Hätten Normallösung und Wasser gleiche Volumina, so bestünde ohne weiteres die Proportion $V : E = V_1 : E_1$, die man nur nach E_1 auflösen hätte, um die gesuchte Emanationsmenge zu erhalten. Das Volumen meiner Normallösung beträgt jedoch 100 cm^3 , während ich zu den Emanationsmessungen — wie früher angegeben — stets 500 cm^3 Wasser benützte. Diese ungleichen Flüssigkeitsmengen absorbieren ungleiche Anteile der jeweils vorhandenen Emanation, weshalb der nach obiger Proportion berechnete Wert von E_1 noch einer Korrektur bedarf. Das Volumen des Wassers ist 400 cm^3 grösser als dasjenige der Normallösung; diese 400 cm^3 absorbieren eine gewisse Emanationsmenge E_2 , die zur berechneten hinzuzufügen ist, um die gesuchte *Gesamt-Emanationsmenge* E_g zu erhalten. $E_g = E_1 + E_2$.

Nach *Gockel*⁴⁾ lässt sich E_2 , d. h. die in irgend einem Flüssigkeitsvolumen absorbierte Emanationsmenge nach folgender Formel berechnen:

$$E_2 = E_1 \cdot a \cdot \frac{F}{L}$$

Darin bedeuten: E_1 = berechnete Emanationsmenge = $V_1 \cdot \frac{E}{V}$

a = Absorptionskoeffizient der Flüssigkeit

F = Flüssigkeitsvolumen

L = Gesamtluftinhalt des Elektrometers.

F und L sind Konstanten und betragen für meine Messungen und meinen Apparat 400 und 1690,6.

Die Werte von a für Wasser sind je nach der Temperatur desselben verschieden. Für Quell- oder Brunnenwasser mit einer Durchschnittstemperatur von 10° C ist $a = 0,34$, für Leitungswasser mit einer mittleren Temperatur von 15° C beträgt $a = 0,30$.

Mit Hilfe obiger Formeln lässt sich die *Gesamt-Emanation*, d. h. die *Radioaktivität* jedes Wassers aus seiner im Elektrometer gemessenen Emanationsmenge mit Leichtigkeit berechnen. Da man die Messungen mit je $\frac{1}{2} L$ Wasser ausführt, die Aktivitäten aber in Einheiten pro L ausdrückt, so sind die berechneten Werte zum Schluss noch zu verdoppeln.

Wie bereits erwähnt, sind schon viele Quellen auf ihre Radioaktivität untersucht worden. In seiner oben erwähnten Schrift hat *Gockel*⁵⁾ die Aktivitäten der wichtigsten europäischen Heilquellen zusammengestellt. Die dort angegebenen Werte differieren ganz bedeutend, von Bruchteilen einer Mache-Einheit bis zu Gehalten von gegen 2000 M.-E. pro Liter Wasser (Brambach i. S.). *Perret* und *Jaquerod*⁶⁾ haben Studien

⁴⁾ *Gockel*, Die Radioaktivität von Boden und Quellen, Braunschweig 1914, 104.

⁵⁾ *Gockel*, l. c. S. 90 ff.

⁶⁾ *Perret et Jaquerod*, Archives des Sciences physiques et naturelles, 45, 277 ff., 336 ff., 418 ff. (1918).

über die Radioaktivität der Neuenburger- und Seeländer-Wasser gemacht und über 100 Quellen und Pumpbrunnen in den Bereich ihrer eingehenden Untersuchungen gezogen. Als Hauptergebnisse ihrer Arbeit stellen die genannten Autoren folgendes fest: Die Radioaktivität der Neuenburger- und Seeländer-Wasser ist gering und schwankt zwischen 0 und 3,5 Eman pro L (0 bis 1,0 M.-E.); sie ist beträchtlichen zeitlichen Schwankungen unterworfen. Der Emanationsgehalt steht weder zur Ergiebigkeit noch zur Temperatur der Quelle in Beziehung. Dagegen scheint die geologische Formation des Bodens, aus dem die Quelle entspringt, ihre Radioaktivität zu beeinflussen. *Perret* und *Jaquerod* halten Emanationsbestimmungen im Laboratorium mit Hilfe eines fest montierten Apparates für besonders günstig. Bei dieser Versuchsanordnung ist freilich der Normalverlust äusserst konstant; die geringsten Einflüsse machen sich im Elektrometer geltend, weshalb die kleinsten Emanationsmengen noch gemessen werden können. Trotzdem sind nach meinem Dafürhalten Bestimmungen an der Quelle selbst vorzuziehen, da in diesem Falle kein Emanationsverlust wegen unrichtiger Probeentnahme zu befürchten ist. Aus diesem Grunde habe ich zu meinen Messungen das *Schmidt'sche* leicht transportable Elektrometer benutzt und dieselben fast durchwegs an Ort und Stelle ausgeführt. Ich habe meine Untersuchungen auf Wässer verschiedenster Herkunft ausgedehnt und im ganzen 9 Quellen, 7 laufende Brunnen, 27 Sod- oder Pumpbrunnen, 4 Leitungswässer und 3 Wässer aus Pumpwerken auf ihre Radioaktivität geprüft. Auf die Bestimmung der Ergiebigkeit und die Ermittlung der genauen Temperatur der Quelle oder des Brunnens habe ich verzichtet, da ja nach *Perret* und *Jaquerod* und verschiedenen anderen Autoren diese beiden Faktoren ohne Einfluss auf die Radioaktivität des Wassers sind.

In den folgenden Tabellen sind die von mir gefundenen Werte zusammengestellt. Der Emanationsgehalt ist je auf 1 Liter Wasser berechnet und sowohl in $Eman = 10^{-10}$ Curie, als auch in *Mache-Einheiten* angegeben. Zwischen der früher allgemein gebräuchlichen «Mache-Einheit» und der neuen Einheit «Eman» bestehen die Beziehungen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ M.-E.} &= 3,64 \text{ Eman,} \\ 1 \text{ Eman} &= 0,28 \text{ M.-E.} \end{aligned}$$

Die beiden Vertikalkolonnen links enthalten die Werte für die *Emanation allein* (E), diejenigen rechts für die *Emanation + ihre Zerfallsprodukte* ($E + Z$).

«*Emanation allein*» ist der Wert, den man erhält, wenn man die Messung sofort nach dem Einführen der Emanation ins Elektrometer vornimmt.

«*Emanation + Zerfallsprodukte*» oder «*Emanation im radioaktiven Gleichgewicht*» ist der Wert, den man erhält, wenn man nach dem Einführen der Emanation ins Elektrometer 3—4 Stunden wartet und dann erst den Spannungsabfall misst.

Dass die beiden Werte für ein- und dasselbe Wasser verschieden sind, ist leicht erklärlich. Misst man sofort, so kommt nur der von der Emanation erzeugte Ionisationsstrom zur Geltung. Wartet man aber mit der Messung einige Zeit, d. h. überlässt man die Emanation sich selbst, so addiert sich zur Ionisationswirkung der Emanation diejenige ihrer aktiven Zerfallsprodukte (RaA, B und C), die sich sofort nach dem Einführen der Emanation ins Messgefäss auf dessen Wandungen niederschlagen (aktive Niederschläge). Mit der Wartezeit nimmt der Ionisationsstrom zu und erreicht nach 3 bis 4 Stunden sein Maximum.

Da die Messung der «*Emanation + Zerfallsprodukte*» in der Regel zu zeitraubend ist, bestimmt man die «*Emanation allein*». Durch Multiplikation dieses letzteren Wertes mit 2,17 erhält man den Wert der «*Emanation im radioaktiven Gleichgewicht*». Quellaktivitäten werden gewöhnlich so angegeben. Doch ist dies nicht absolute Vorschrift; auch die Angabe der Wirkung der «*Emanation allein*» ist zulässig. Man muss nur bei solchen Radioaktivitätsangaben stets die Art der Messung («*Emanation allein*» resp. «*im radioaktiven Gleichgewicht*») vermerken.

Tabelle 1.

Quellen.

Nr.	Name und Lage der Quelle	E		E + Z	
		Eman pro L	M.-E. pro L	Eman pro L	M.-E. pro L
1	Hundschüpfen, Moosegg (Emmental)	2,06	0,57	4,47	1,23
2	Römerquelle, Biel	3,71	1,02	8,05	2,21
3	Merlinquelle, Friedliswart	3,20	0,88	6,94	1,91
4	Châtelquelle, Rondchâtel	3,06	0,84	6,64	1,82
5	Leugenenquelle, Bözingen	3,13	0,86	6,79	1,87
6	Bellach bei Solothurn	2,64	0,73	5,73	1,57
7	Nordportal Lötschbergtunnel, Kandersteg	1,56	0,43	3,39	0,93
8	Südportal Lötschbergtunnel, Goppenstein	2,21	0,61	4,80	1,32
9	Schwanenquelle, Baden i. A.	2,20	0,60	4,77	1,31

Tabelle 2.

Laufende Brunnen.

Nr.	Name und Lage des Brunnens	E		E + Z	
		Eman pro L	M.-E. pro L	Eman pro L	M.-E. pro L
1	Waghaus- oder Gesundheitsbrunnen, Bern	2,02	0,56	4,38	1,20
2	Henkersbrünnli, Bern	0,46	0,13	1,00	0,27
3	Brunnen b. Schweizerhof, Bern	0,23	0,06	0,50	0,14
4	Brunnen am Bierhausstutz, Bern	0,60	0,17	1,30	0,36
5	Glasbrunnen im Bremgartenwald bei Bern	0,69	0,19	1,50	0,41
6	Brunnen in Matzenried bei Bern	1,20	0,33	2,60	0,72
7	Brunnen in Emmenmatt (Emmental)	1,92	0,53	4,17	1,15

Tabelle 3.

Sod- oder Pumpbrunnen.

Nr.	Lage des Brunnens	E		E + Z	
		Eman pro L	M.-E. pro L	Eman pro L	M.-E. pro L
1	Bern, Holligenstrasse 24	0,64	0,18	1,39	0,38
2	» Holligenstrasse 30	0,79	0,22	1,71	0,47
3	» Morillonweg 40	0,91	0,25	1,98	0,54
4	» Schönauweg 8	3,84	1,06	8,33	2,29
5	» Schönauweg 10a	2,01	0,55	4,36	1,20
6	» Sandrainstrasse 8	1,18	0,32	2,56	0,70
7	» Kalcheggweg 8	0,63	0,17	1,37	0,38
8	» Schosshaldenstrasse 38	0,70	0,19	1,52	0,42
9	» Burgernzielweg 17	0,33	0,09	0,72	0,20
10	» Burgernzielweg 27	0,58	0,16	1,26	0,35
11	Muri, Thoracker 446	1,35	0,37	2,93	0,81
12	Bümpliz, Bottigenstrasse 86	0,77	0,21	1,67	0,46
13	Oberbottigen, bei Remund	1,23	0,34	2,67	0,73
14	» bei Brügger	1,17	0,32	2,54	0,70
15	Niederbottigen, bei Zehnder	1,02	0,28	2,21	0,61
16	» bei Baumann, Nr. 1	0,81	0,22	1,76	0,48
17	» bei Baumann, Nr. 2	1,67	0,46	3,62	1,00
18	Matzenried, bei Schären	1,54	0,42	3,34	0,92
19	» bei Messer, Nr. 1	4,13	1,14	8,96	2,46
20	» bei Messer, Nr. 2	4,58	1,26	9,94	2,73
21	» bei Messer, Nr. 3	3,22	0,89	6,99	1,92
22	Landstuhl, Gemeinde Neuenegg	3,18	0,87	6,90	1,90
23	Bramberg, » »	0,91	0,25	1,98	0,54
24	Süri, » »	2,27	0,62	4,93	1,35
25	Stockeren bei Bolligen, Obere Grube	1,11	0,31	2,41	0,66
26	» » » Untere Grube	0,38	0,10	0,83	0,23
27	La Chaux-de-Fonds, Le Couvent N° 3	2,13	0,59	4,62	1,27

Tabelle 4.

Wässer aus Leitungen und Pumpwerken.

Nr.	Ort der Probeentnahme	E		E + Z	
		Eman pro L	M.-E. pro L	Eman pro L	M.-E. pro L
1	Bern, Eidg. Gesundheitsamt (Emmentalerwasser) . .	0,60	0,17	1,30	0,36
2	Bern, Sulgenauweg 15 (Schwarzenburgerwasser) . .	0,15	0,04	0,33	0,09
3	Kaisten i. A., Allgemeine Wasserversorgung	4,74	1,30	10,29	2,83
4	Le Locle, Pumpwerk (Wasserleitung)	0,99	0,27	2,15	0,59
5	Le Locle, Pumpwerk (Einstromstelle der Quellen) .	2,32	0,64	5,03	1,38
6	La Chaux-de-Fonds, Reservoir (Einstromstelle) . .	2,13	0,59	4,62	1,27
7	Solothurn, Pumpwerk	4,46	1,23	9,68	2,66

Wenn wir die in obigen 4 Tabellen zusammengestellten *Emanationswerte* (und zwar die Werte für «E + Z») betrachten, so sehen wir, dass sie durchwegs niedrig sind. Sie liegen zwischen 0,33 Eman = 0,09 M.-E.

und 10,29 Eman = 2,83 M.-E. Die untersuchten Wässer besitzen somit nur eine geringe Radioaktivität. Dieses Resultat ist nicht erstaunlich. *Perret* und *Jaquerod* haben ja — wie oben erwähnt — auch in den Neuenburger- und Seeländer-Wässern wenig Emanation gefunden, und selbst die Schweizer Heilquellen sind nach *Gockel*⁷⁾, mit Ausnahme von Disentis und Lavey, nur sehr schwach aktiv.

Nach meinen Befunden sind im grossen und ganzen die *Quellen* am aktivsten; dann folgen die *Brunnen* und zuletzt kommen die *Leitungswässer*. Das ist leicht erklärlich, da ja das Wasser auf dem Weg von der Quelle zum Brunnen und in die Leitung Emanation verliert. Die hohen Aktivitäten der in den Pumpwerken erhobenen Wässer rühren daher, dass diese Proben an der Einströmstelle der Quellen entnommen wurden und folglich noch die ganze Emanation enthielten. Wie rasch diese abnimmt, zeigt das Wasser von Le Locle (Tabelle 4, Nr. 4 und 5). Die aus der Wasserleitung entnommene Probe ist kaum halb so aktiv wie die an der Einströmstelle der Quellen gefasste.

Aber im Einzelnen schwanken die gefundenen Emanationsmengen sehr und lassen sich in kein starres System einordnen.

Wenn wir die Aktivitäten der von mir untersuchten *Quellen* vergleichen (Tabelle 1), so sehen wir, dass sich die Römerquelle in Biel mit 8,05 Eman am emanationsreichsten erweist; ihr reihen sich die 3 anderen Quellen aus der Umgebung von Biel an. Etwas schwächer sind die Bellachquelle bei Solothurn und die Quelle auf Moosegg. Die Schwanenquelle in Baden, eine Heilquelle, lässt sich mit den übrigen von mir gemessenen Quellen nicht direkt vergleichen. Bei der Untersuchung der aus dem Lötschbergtunnel (Nord- und Südportal) austretenden Wässer handelt es sich nicht um eigentliche Quellmessungen. Denn die beiden Wasserarme treten ja nicht am Orte der Messung aus dem Felsen zu Tage, sondern haben schon einen langen Lauf im Innern des Tunnels hinter sich. Den von mir gefundenen Aktivitäten ist deshalb nur ein beschränkter Wert beizumessen. Streng wissenschaftliche Radioaktivitätsmessungen müssten an der Mündung der Quellen im Innern des Tunnels vorgenommen werden.

Ich fand das aus dem Nordportal austretende Wasser weniger aktiv als das beim Südportal ausfliessende. Dieses Ergebnis war zu erwarten. Eine Abhängigkeit des Emanationsgehaltes der Quellen von der Beschaffenheit des durchflossenen Gesteins lässt sich nach *Gockel*⁸⁾ zwar nur in allgemeinen Zügen feststellen; in der Regel treten in den älteren geologischen Schichten die aktivsten Quellen auf, während die in den Sedimentärschichten entspringenden oft beinahe inaktiv sind. Folgende Gründe verbieten es jedoch, Vorkommen und Emanationsgehalt einer Quelle in Parallele zu setzen:

⁷⁾ *Gockel*, l. c. S. 92.

⁸⁾ *Gockel*, l. c. S. 83 ff.

1. Die Formation der Quellmündung lässt nicht mit Sicherheit auch auf die vom Wasser durchströmten Schichten schliessen.

2. Es kann Emanation aus andern Schichten in die vom Wasser durchlaufenen Spalten hineindiffundieren.

3. Wasser, das radiumreiche Schichten durchflossen hat, kann sich auf seinem weitem Lauf mit inaktivem Wasser mischen.

4. Wasser, das in sehr feinen Spalten langsam durch die emanationshaltigen Schichten sickert, nimmt aus diesen mehr Emanation auf als in starken Adern strömendes.

5. Die Emanation zerfällt mit der Zeit, und man weiss nie, wie lange ein Wasser vor seinem Austritt schon im Schoss der Erde geruht hat⁹⁾.

Meine Befunde an den beiden Wässern des Lötschbergtunnels, der ja in seinem nördlichen Teil im Sedimentärgestein, im südlichen im kristallinen Schiefer (Urgestein) liegt, sind ein weiterer Beweis dafür, dass die in Sedimentärschichten entspringenden Quellen weniger aktiv sind als die aus dem Urgestein kommenden. Doch muss hier gleich bemerkt werden, dass das Wasser des Südportals, das seinen Ursprung im kristallinen Schiefer hat, sich höchst wahrscheinlich auf seinem Lauf mit Wasser mischte, welches aus der ca. 300 m mächtigen, dort keilförmig ins Urgestein hineinreichenden und besonders wasserreichen Sedimentärschicht stammt. Dies ist bei der Bewertung meiner Resultate in Betracht zu ziehen.

Auch *Poole*¹⁰⁾, der die Gesteinsarten des Lötschbergtunnels auf ihren Radiumgehalt hin untersuchte, fand letzteren in den Sedimentärschichten der Nordseite geringer als in den kristallinen Schiefen der Südseite. Im Gasterngranit, in welchem die Tunnelmitte verläuft, und in den kristallinen Schiefen fand *Poole* einen mittleren Radiumgehalt von 2,3 bzw. $2,4 \cdot 10^{-12}$ g Ra, in den Sedimentärschichten nur $1,5 \cdot 10^{-12}$ g Ra pro g Gestein.

Bei den *laufenden Brunnen* treten neben relativ hohen ganz niedrige Aktivitäten auf (Tabelle 2 Nr. 1 und 3). Bei den *Sod-* oder *Pumpbrunnen* sind diese Schwankungen noch weit erheblicher, indem ich als höchsten Wert 9,94, als niedrigsten 0,72 Eman fand (Tabelle 3 Nr. 20 und 9). Während die Berner-Leitungswässer arm an Emanation sind — das sogenannte Schwarzenburgerwasser weist die niedrigste von mir gemessene Aktivität auf — kommt die höchste von mir bestimmte Aktivität dem Leitungswasser von Kaisten zu (Tabelle 4 Nr. 3). Kaisten i. A. ist eine ausgesprochene Kropfegend. Die Radioaktivität des Wassers scheint der Schilddrüse gegenüber keine Heilwirkung auszuüben. Die einzige von mir untersuchte Heilquelle ist die Schwanenquelle in Baden i. A. Der

⁹⁾ *Perret et Jaquerod*, l. c. S. 347.

¹⁰⁾ *J. H. J. Poole*, *Philosophical Magazine*, 6. Serie, 40, 466 (1920).

gefundene Emanationsgehalt von 4,77 Eman = 1,31 M.-E. (Tabelle 1 Nr. 9) ist insofern interessant, als er mit dem von *A. Schweitzer* 1910 ermittelten Werte völlig übereinstimmt. Die Aktivität dieser Quelle scheint demnach konstant zu sein.

Wenn meine Untersuchungen auch keine neuen Tatsachen zu Tage gefördert haben, so bestätigen sie doch die von andern Forschern gemachten Beobachtungen. Auch meine in ganz verschiedenen Landesgegenden vorgenommenen Quellmessungen zeigen, dass die aus dem Sedimentgestein stammenden Wasser der Schweiz — denn um solche handelt es sich mit einer Ausnahme (Südportal Lötschbergtunnel, siehe oben) durchwegs — im allgemeinen nur schwach radioaktiv sind.

Die von mir gemessenen Quellen erscheinen aktiver als die Brunnen; doch gibt es auch verhältnismässig recht emanationsreiche Pumpbrunnen. Sowohl Quellen, wie Brunnen weisen im Einzelnen sehr verschiedene Aktivitäten auf. Selbst Wässer, die aus denselben Schichten stammen, zeigen ungleichen Emanationsgehalt. Dieser ist eben — wie schon gesagt — von verschiedenen Faktoren abhängig. Deshalb lassen sich die Radioaktivitäten der Wässer in kein starres Schema einordnen.

Zum Schluss ist es mir noch eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. *Gockel*, Dr. *Merz* und Dr. *Hirschi* für ihre wertvollen Winke und Ratschläge verbindlichst zu danken. Auch den verschiedenen kantonalen und kommunalen Organen, die mich bei meinen Messungen stets in zuvorkommender Weise unterstützt haben, danke ich bestens.

Détermination de l'extrait sec des liqueurs.

Par le Dr. P. BALAVOINE, Genève.

La détermination de l'extrait sec (et subséquentement celle de l'extrait sans sucre) des liquides alcooliques, tels que les vins, les bières et leurs dérivés liquoreux, est une des questions qui a éveillé le plus l'attention des chimistes analystes, vu sa très grande importance, et suscité de nombreux travaux. Le sujet semblerait donc devoir être épuisé et ne se prêter qu'à des redites.

Cependant, il est une catégorie de ces produits qui méritent de retenir plus spécialement et plus longuement l'attention; ce sont ceux qui, d'une part, renferment une certaine quantité de saccharose, dont les vermouths, les anisettes, les punches, etc., sont des exemples, et, d'autre part, ceux qui contiennent simultanément une forte proportion d'alcool et d'extrait. Ce sont des produits issus d'une fabrication artificielle, et admis comme tels; la quantité, parfois très considérable de saccharose qu'ils contiennent, les différencie nettement des produits naturels; or, c'est précisément ce sacha-