5. Einwirkung nitroser Gase auf Isatin bei Gegenwart von Athylalkohol.

10 g fein gepulvertes Isatin wurden mit 150 ccm Alkohol übergossen und in die Mischung unter mäßiger Kühlung 2 Stdn. nitrose Gase eingeleitet. Filtriert man jetzt, so erhält man die Hauptmenge des Isatins (7.3 g) unverändert und ungelöst zurück. Läßt man die nitrosierte Mischung aber 24 Stdn. stehen, so ist fast alles Isatin verschwunden. Man kocht nun noch etwa 5 Min. am Rückflußkühler, wobei lebhafte Entwicklung eines farblosen, auch an der Luft nicht braun werdenden Gases stattfindet. Die Flüssigkeit gibt jetzt bei der Filtration keinen nennenswerten Rückstand und beim Erkalten keine Abscheidung. Sie wird mit 100 ccm Äther versetzt und zweimal mit verdünnter Salzsäure und sodann dreimal mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die Ätherschicht hinterläßt beim Eindampfen ein braunrotes Öl, das im wesentlichen aus Benzoylameisensäure-äthylester besteht. Es wurde mit Salzsäure direkt verseift (s. oben), die erhaltene Säure wie früher gereinigt und nach der Destillation im Vakuum (Sdp. 138–163° bei 20 mm Druck) in das Phenylhydrazon übergeführt, das bei 163° schmolz.

Greifswald, 28. August 1920.

228. F. Henrich: Beiträge zur Kenntnis und Untersuchung von natürlich vorkommenden Gasen¹⁾.

(z. T. in Gemeinschaft mit A. Wakenhut.)

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 30. August 1920.)

Bei meinen Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen²⁾ versuchte ich auch über die Entstehung und den Mechanismus dieser interessanten Naturgebilde Aufschluß zu erhalten. Arbeiten über den Einfluß Kohlensäure-haltigen Wassers auf die Taunus-Gesteine, aus denen die Wiesbadener Thermalquellen austreten und die sie auf eine 3–5 km lange Strecke durchfließen, haben ergeben, daß diese Gesteine von solchem Wasser schon in der Kälte leicht angegriffen

¹⁾ 4. Mitteilung zur Untersuchung der Wässer und Gesteine Bayerns auf Radioaktivität.

²⁾ Z. Ang. 1904, 1755; M. 26, 149; Z. Ang. 1905, 1011; Ch. Z. 1906, 220; Phys. Zeitschr. 8, 112 [1907]; Z. Ang. 1907, 49; B. 41, 4296; Z. El. Ch. 15, 751 [1909]; Z. f. anorgan. Ch. 65, 117 [1910]; Ch. Z. 1912, 473; Z. El. Ch. 22, 64 [1916].

werden¹⁾. Dabei entstehen wäßrige Lösungen, die insofern Ähnlichkeit mit dem natürlichen Thermalwasser haben, als sie wie dies rote, Eisen- (daneben Mangan- u. a.) haltige Bestandteile unter dem Einfluß der Luft absetzen²⁾. Aber nicht nur fixe Bestandteile der Taunus-Gesteine ließen sich nachweisen. Ich habe gezeigt, daß die Taunus-Gesteine auch einen erheblichen Gasgehalt besitzen, und daß diese Gase sich, neben Kohlensäure, in den frei aufsteigenden Gasen der Wiesbadener Thermalquellen in Mengen wiederfinden, die ihrem Ursprung aus den Gesteinen sehr wohl entsprechen können³⁾. Es ist darum zurzeit das wahrscheinlichste, daß eine aus der Tiefe mit Kohlensäuregas emporsteigende, vermutlich auch Erdalkalien bzw. Calcium- u. a. haltige, heiße Sole die auf mehrere Kilometer von ihr durchflossenen Taunus-Gesteine weitgehend zersetzt. Unlösliche oder kolloidal gelöste Bestandteile, wie Kieselsäure, werden mechanisch hinaufbefördert, andere, wie Eisen, Mangan, als Hydrocarbonate gelöst und an der Luft als Oxyde wieder abgeschieden. Die in den Gesteinen okkludierten Gase (Stickstoff, Kohlenwasserstoffe, Edelgase u. a.) mischen sich dem Kohlensäurestrom bei und treten so mit dem Wasser zutage.

Seit diesen Befunden an den Wiesbadener Thermalquellen habe ich den Naturgasen erhöhtes Interesse zugewendet und lasse keine Gelegenheit vorübergehen, solche Gase zu untersuchen und ihrem Ursprung nachzugehen. Nun fand ich bei meinen Untersuchungen über die Wässer und Gesteine Bayerns auf Radioaktivität in der Nähe von Leupoldsdorf bei Wunsiedel eine kalte Quelle, aus der selbsttätig Gas entweicht. Es ist das der sogen. Glasbrunnen, am oberen Ende (Waldesrand) der sogen. Glaswiese in der Forstabteilung Betzelschacht A. Die starke Quelle mündet in einen Weiher von 10—20 qm Fläche und kommt aus felsigem, mit Granitschotter bedecktem Boden. Von Zeit zu Zeit steigen daraus von selbst große Gasblasen von verschiedenen Stellen auf. Wühlt man mit einer Stange in dem Quellengrund, so steigt von allen berührten Stellen Gas in die Höhe, dessen Entnahme und Untersuchung Gegenstand dieser Arbeit ist. Es gelang auch hier aus den Ergebnissen dieser Arbeit eine plausible Ansicht über die Natur und den Ursprung des Gases zu entwickeln.

Die Gasentnahme.

Da ich das Gas in beschränkten Mengen an Stellen entnehmen mußte, die so weit vom Ufer des Quellweihers entfernt waren, daß man sie nicht

¹⁾ Zeitschr. f. prakt. Geologie 18, 85 [1910]. ²⁾ Z. El. Ch. 22, 64 [1916].

ohne weiteres mit der Hand erreichen konnte, so versagten die in den Büchern über Gasanalyse beschriebenen Methoden. Um den umgekehrten Trichter zum Auffangen des Gases mit der Gasableitung über die Stelle zu bringen, wo das Gas aufsteigt, kann man — wenn man feste Stützpunkte hat — so verfahren, wie ich es bei den Wiesbadener Thermalquellen angab¹⁾. Man kann aber auch, wenn man keine festen Stützpunkte hat, oder wenn der Ort des Gasaustritts wechselt und wenn man rasch von verschiedenen Stellen des Quellenbodens Gas entnehmen will, den umgekehrten Trichter an einer Stange befestigen und angelartig handhaben.

Daß die alten Vorrichtungen zum Auffangen von Naturgasen oft unzureichend sind, darauf hat O. Hackl kürzlich hingewiesen²⁾ und gezeigt, wie man ein Gas leicht in ein Auffanggefäß bringen kann, ohne daß es sich in dessen Abschnürung staut. Aber bei dieser Vorrichtung muß man sicher sein, so viel Gas zu bekommen, daß es den Raum mit der Einschnürung überschritten hat. Außerdem ist mit dieser Vorrichtung an Stellen, die mit der Hand nicht ohne weiteres zu erreichen sind, nur umständlich zu operieren. Will man aber das Gas durch Rohre oder Schläuche, die an den beschwerten, umgestülpten Trichter angeschlossen sind, durch seinen Überdruck ableiten, so genügt dieser Überdruck oft nicht, um die Reibung zu überwinden, und bei Thermalquellen verstopft der vom Gase mitgerissene Wasserdampf durch Kondensation die Leitungen. Auch finden zuweilen Störungen statt, wenn man ein angeschlossenes, mit Wasser gefülltes Gefäß einfach ausfließen läßt.

In allen Fällen der Gasentnahme fand ich nun die azotometerartige Gaspumpe als sehr praktisch, die ich früher³⁾ beschrieb und seitdem vielfach anwandte. Um sie bei meinen Exkursionen zur Untersuchung radioaktiver natürlicher Wässer und Gase bequem und sicher mittransportieren zu können, habe ich ihr die Form A in Fig. 1 gegeben, die in die Öffnung einer Fontoskop-Kanne eingesetzt und so bequem transportiert werden kann. Der untere verjüngte Teil der Gaspumpe ist wie angedeutet mit Quecksilber gefüllt. In ihn mündet bis ganz nahe an den Boden auf der einen Seite, der ca. 10 cm lange Einsatz a mit der Kugel, der an die beliebig lange Leitung vom umgestülpten Trichter angeschlossen wird. Unten ist die Pumpe durch einen Kork gegen Zerbrechen beim Aufsetzen auf den Boden geschützt. Damit das Quecksilber nicht in diese Leitung hineingelangen kann, ist a so lang gewählt und mit der Kugel versehen. Auch empfiehlt es sich, die Verbindung zwischen a und der Leitung vom Trichter her durch eine Schraubenquetsche verschließbar zu machen. Auf der anderen Seite ist ein kurzer Stutzen, an der sich

¹⁾ M. 26, 156 [1905], ferner Sitzungsberichte der physikal.-mediz. Sozietät zu Erlangen 36, 183—184 [1904].

²⁾ Ch. Z. 1919, 421 (Heft 83).

³⁾ B. 41, 4199 [1908], sowie Z. Ang. 23, 444 f. [1910].

durch einen $\frac{3}{4}$ —1 m langen Schlauch das Niveaugefäß B anschließt. Der obere erweiterte Teil der Gaspumpe ist ca. $5\frac{1}{2}$ cm breit und kann, wie gesagt, in den Hals einer Fontaktoskop-Kanne eingesetzt werden. Er verjüngt sich oben zu einer Endigung mit einem dickwandigen Röhrchen von ca. 2—3 mm lichter Weite, über das ein guter, nicht zu kurzer Schlauch (ca. 7 cm) gezogen ist, der mit einem Schrauben-Quetschhahn verschlossen wird. Die Pumpe ist so etwa 40 cm hoch und faßt ca. 450 ccm.

Fig. 1.

Vor dem Gebrauch füllt man die Pumpe mit Quellwasser oder, falls man gleich von Kohlen-säurebefreites Gas haben will, mit Kalilauge, ganz an und kann nun durch Senken des Niveauge-fäßes B das Gas aus dem Trichter und seiner Zuleitung in A befördern, wenn man den Quetsch-bahn vor a öffnet. Eine passende Niveaudiffe-renz läßt sich auch durch Heben oder Senken der Klammer, die A hält,

einstellen. Zunächst läßt man, bei noch nicht angesetzttem Gefäß C, eine größere eingepumpte Gasmenge durch Heben des Niveauge-fäßes aus der oberen Öffnung wieder ausströmen, um durch die in ihm ent-haltene Luft aus dem Trichter und den Rohrleitungen keine Fehler zu erhalten. Dann füllt man von neuem, nachdem oben wieder ge-schlossen ist, durch Senken des Niveauge-fäßes und wiederholt dieses Ausspülen besonders, um auch die Azotometerflüssigkeit mit dem Gase zu sättigen. Zuletzt läßt man das Gas in langsamem Strome in A eintreten und kann es nun entweder in der Pumpe ins Labora-torium transportieren oder in Glasgefäße der Form C Fig. 1 ein-füllen, die man vorher im Laboratorium bis auf Kathodenvakuum leergepumpt und abgeschmolzen hat. Im ersten Fall setzt man durch Heben des Niveauge-fäßes das Gas unter Druck und klemmt dann die Schläuche bei b und c ab, wobei man den Schlauch bei c zweck-mäßig noch mit einem Glasstab verschließt. Im zweiten Fall steckt man die angeritzte Spitze eines evakuierten Rohres C in den mit Wasser gefüllten Schlauch über c, öffnet an dieser Stelle den Schrau-

benquetschhahn, hebt das Niveaugefäß und bricht dann die angefeilte Spitze ab. Wenn das Rohr mit Gas gefüllt ist, stellt man die Niveaus in der Gaspumpe gleich und schmilzt das Gassammelrohr an der Verjüngung mit einer Lötrohr- oder einer anderen Flamme ab. Als ich den Inhalt solcher Gassammelröhren später im Laboratorium mit einer Antropoffschen oder Töplerschen Luftpumpe auspumpte und das Gas, das vorher an der Quelle analysiert war, wieder analysierte, fand ich Werte, die um 0.2, höchstens 0.4 Vol.-Proz. differierten. Sogen. »Mischgas« des Glasbrunnens, das an der Quelle 12.8 Vol.-Proz. Sauerstoff enthalten hatte, ergab nach dem Auspumpen im Laboratorium 13.1 Vol.-Proz. Sauerstoff.

Wenn Gase Kohlensäure enthalten, so ist es am besten, sie schon an der Quelle selbst daraufhin zu analysieren. Ich benutzte dazu eine Bunte-Bürette oder einen Orsat-Apparat, an den ich noch eine der oben beschriebenen Gaspumpen angesetzt hatte. In sie wurde dann das Restgas von der Analyse eingeführt falls man den unabsorbierbaren Rest im Laboratorium noch weiter untersuchen wollte.

Als das Gas, das aus der oben erwähnten Quelle dem sogen. Glasbrunnen entweicht, an der Quelle selbst analysiert wurde, zeigte es sich, daß es keine Kohlensäure enthielt. Bei der Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes ergab es sich, daß geringe Schwankungen auftraten, wenn Gas von verschiedenen Austrittsstellen untersucht wurde. Darum wählte ich zunächst ein Gas, das an einer Stelle selbsttätig entwich und dann ein solches, das durch Aufwühlen des Bodens an verschiedenen Stellen der Quelle erhalten wurde.

Ersteres sei kurz als »Reingas«, letzteres als »Mischgas« bezeichnet. Für die Analyse dieser beiden Gase ergaben sich an der Quelle selbst folgende Werte:

Reingas: Einstellung in der Bunte Bürette 55 cem. — Nach der Einwirkung von Kalilauge 55 cem. — Nach der Einwirkung alkalischer Pyrogalllösung 48.5 cem. — Das Reingas enthielt also keine CO_2 , aber 88.2 Vol.-Proz. Unabsorbierbares und 11.8 Vol.-Proz. Sauerstoff.

Mischgas: Einstellung der Bunte-Bürette 100 cem. — Nach der Einwirkung von Kalilauge 100 cem. — Nach der Einwirkung alkalischer Pyrogalllösung 87.2 cem. — Das Gas enthielt also keine Kohlensäure und auch, wie im Laboratorium festgestellt wurde, kein Methan. Seine Zusammensetzung war somit 87.2 cem Unabsorbierbares und 12.8 cem Sauerstoff.

Die Radioaktivität des Reingases betrug 0.183×10^{-6} Curie, die des Mischgases 0.2398×10^{-6} Curie, die des Wassers der Quelle an jenem Tage 0.93×10^{-5} Curie.

Nun mußte das Gas noch vom Stickstoff befreit werden, um den Edelgas-Gehalt festzustellen. Ich habe früher schon mehrere apparative Anordnungen beschrieben, mit denen man den Stickstoff

verhältnismäßig rasch aus Gasgemischen entfernen kann, sowohl durch »Funken«¹⁾ als auch durch glühendes Magnesium²⁾ oder heißes Calcium. Da die erste Methode nicht immer völlig übereinstimmende Werte lieferte³⁾, kehrte ich zur zweiten zurück und bildete sie weiter aus. Indem ich dabei das Prinzip der Zirkulation anwendete und das Gas nicht über, sondern gegen ein Gemisch von viel met. Calcium und wenig Natrium, das im senkrecht stehenden elektrischen Ofen erhitzt wurde, leitete, gelang es mir in Gemeinschaft mit A. Wakenhut eine verhältnismäßig einfache Apparatur zusammenzustellen. In ihr konnte man 300—400 ccm stickstoffhaltiges Gas durch wenige Male wiederholte Zirkulation über ca. 500° heißes Calcium-Natrium-Gemisch, in 10—15 Min. völlig vom Stickstoff befreien und dann noch in ein Geißler-Rohr überführen.

Die größte Schwierigkeit bot anfangs die Einbettung des Metallgemisches. Ein Hartglasrohr wird bei der nötigen Hitze einestells stark davon angegriffen, anderenteils zieht es sich im Kathoden Vakuum völlig zusammen, so daß ein Zirkulieren oder gar quantitatives Herausbefördern der Gasreste im Vakuum unmöglich ist. Beim Arbeiten mit Metallröhren gab es andere Schwierigkeiten. Hr. Wakenhut fand nun, daß Quarzguttröhren bei schwacher Rotglut noch gasdicht sind und auch bei dieser Temperatur vom Kathodenvakuum nicht beeinflußt werden⁴⁾. Daraufhin verfahren wir folgendermaßen:

Wir gaben das Gemisch von etwa 10 Tln. met. Calcium und 1 Tl met. Natrium zwischen Eisenspiralen eingeklemmt zunächst in ein Hartglasrohr F (von der aus Fig. 2 ersichtlichen Form), das allein bei jedem neuen Versuch erneuert werden muß. Darüber kommt noch eine kurze Schicht Kupferoxyd. Dies Hartglasrohr umwickelten wir mit Eisenblech oder besser mit Eisendraht, um ihm Distanz vom Quarzgutrohr zu geben und fixierten es durch einen Gummistopfen in der aus Fig. 2 (F, G) ersichtlichen Weise in dem Quarzgutrohr G, das durch einen senkrecht stehenden elektrischen Ofen H erhitzt wird. Im übrigen ist die

Apparatur

folgendermaßen zusammengesetzt: Ihre wesentlichsten Teile gruppieren sich um die Einsaugstelle o der Antropoffschen Quecksilber-Luftpumpe A und um den Auspuff derselben. Dieser Auspuff befindet sich in der Quecksilber-

¹⁾ Z. Ang. 25, 469 [1912].

²⁾ Ebenda 17, 1755 [1904].

³⁾ Die Z. El. Ch. 22, 68 [1916] angegebenen Werte für den Edelgas-Gehalt konnten als so hoch nicht bestätigt werden und müssen neu bestimmt werden.

⁴⁾ Porzellanröhren, wenigstens Kriegsware, waren dadurch schwer verwendbar, daß die Glasur beim Erhitzen im Innern ablätterte.

wanne B, die aus einer abgesprengten Woulffschen Flasche hergestellt ist. Durch den einen der nach unten gerichteten Tubulusse geht ein kurzes dickwandiges Glasrohr, auf dem ein Stopfen so aufgesetzt wird, daß der sich verjüngende Teil nach oben gerichtet und so abgepaßt ist, daß sich das Eudiometerrohr leicht fest auf ihn aufsetzen läßt. Das kurze dickwandige Glasrohr steht durch einen Schlauch in Verbindung mit dem Niveauröhr B₁, so daß man Ablesungen des Gasvolums im Eudiometerrohr bei gleichen Niveaus machen kann. Durch den anderen Tubulus geht — im Stopfen beweglich — ein dünnes Glasrohr, das im Innern der Wanne so gestellt wird, daß es etwa 2–3 cm den Auspuff überragt. Aus ihm fließt bei dieser Höhe überschüssiges Quecksilber in ein untergestelltes Glas ab und kann von da in das Vorratsgefäß der Antropoischen Pumpe zurückgegossen werden.

Fig. 2.

Über dem Auspuff in B befindet sich ein fein geteiltes dünnes Eudiometerrohr, das es gestattet, 0.1 ccm noch sehr scharf abzulesen. Durch Schlauch und Quetsche schließt sich daran der Quecksilberfänger C. Unmittelbar über ihm verzweigt sich die Leitung. Ein Zweig — der zunächst keine Rolle spielt — geht senkrecht hinauf durch ein mit Goldblatt gefülltes Rohr nebst Zweigleitung mit Geißler-Rohr, zur Einsaugstelle der Antropoischen Pumpe. Der zweite Teil der Leitung führt unmittelbar über dem

Quecksilberfänger rechts durch den elektrischen Widerstandsofen zur Einsaugstelle der Pumpe zurück. In diesen Teil mündet ein mit P_2O_5 gefülltes Rohr D, das mit dem Gasometer E in Verbindung steht, der die stickstoffhaltige Gas Mischung enthält. Dann führt die Leitung in das vertikal stehende, die Ca-Na-Mischung und das CuO enthaltende Rohr F, das in besagter Weise in das Quarzrohr G eingesetzt und beim Versuch auf etwa 500° durch den Widerstandsofen H erhitzt wird. Aus dem Quarzrohr geht die Leitung in leicht ersichtlicher Weise zur Quecksilberpumpe zurück, nachdem sie sich kurz vorher mit der Zweigleitung zum Geißler-Rohr vereinigt hat.

Zur Verbindung der einzelnen Teile der Leitung bewährten sich die jetzt im Handel befindlichen durchsichtigen Gummischläuche sehr gut. An den Stellen, wo die Leitung gelegentlich geschlossen werden mußte, wurden Schraubenquetschen oder Glashähne angebracht, die durch Striche angedeutet und mit 1—6 numeriert sind.

Das Calcium wurde in Form von Spänen von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld bezogen und mit einem Zehntel seines Gewichts an kleinen Stücken gut gereinigtem Natrium durch Schütteln in einem Röhrchen gemischt.

Die Arbeitsweise.

Bevor das stickstoffhaltige Gasgemisch in die Apparatur eingelassen wird, muß man sie erst völlig evakuieren und auf Dichtigkeit prüfen. Man entfernt zu diesem Zweck das Eudiometerrohr vom Auspuff, setzt die Quecksilberpumpe in Tätigkeit und beobachtet das Manometer. Zugleich erhitzt man das mit angeschmolzenem Kohleröhrchen versehene Geißler-Rohr fächernd durch eine Bunsen-Flamme. Wenn die Niveaus des Manometers dauernd gleich sind und bleiben, schaltet man den elektrischen Ofen ein, um die Calcium-Natriummischung und das Kupferoxyd zu erhitzen. Dabei entweicht stets zuerst etwas Wasser, das vom Phosphorpentoxyd rasch absorbiert wird. Man evakuiert, wenn der elektrische Ofen schwache Rotglut zeigt, wieder völlig und kann, falls sich das Vakuum gut hält, nun mit der Absorption des Gasgemisches beginnen, nachdem man letzteres schon vorher in dem Gasometer E abgemessen und diesen an die Apparatur angeschlossen hat. Man setzt zu diesem Zweck das völlig mit Quecksilber gefüllte Eudiometer über den Auspuff, schließt die Hähne 2, 6, 3, 5 (1 bleibt zunächst auch geschlossen) und öffnet nun vorsichtig den Schraubenquetschhahn 4 so, daß das stickstoffhaltige Gas langsam (300 ccm in 5—7 Minuten) in die Apparatur eintritt. Ist alles Gas eingelassen, so öffnet man nach 1—2 Minuten die Hähne 3 und 5 und setzt die Quecksilberpumpe in Tätigkeit, um die Leitung wieder zu evakuieren. Das nur noch sehr wenig Stickstoff enthaltende Gas sammelt sich im Eudiometerrohr an und wird dann dadurch, daß man Hahn 5 schließt und das Gas aus Hahn 1

noch mehrmals über das erhitzte Metallgemisch leitet, völlig vom Stickstoff befreit. Nachdem Hahn 5 geöffnet ist, wird die Prozedur des Evakuierens und Gasaufsammelns im Eudiometerrohr ebenso lange wiederholt, als das Volum noch abnimmt, was gewöhnlich schon nach dem zweiten Zirkulieren nicht mehr der Fall ist. Dann wird das Eudiometerrohr fest in den Stopfen in der pneumatischen Wanne eingesetzt, der mit dem Niveauröhr B₁ in Verbindung steht, und das Volumed dann bei gleichen Quecksilberniveaus abgelesen.

Nun kann man das Gas noch in ein mit angesetztem Kohleröhr versehenes Geißler-Röhr einfüllen, um die verschiedenen darin enthaltenen Edelgase zu erkennen. Man schließt zu diesem Zweck die Hähne 3 und 5, öffnet 2 und 6 und evakuiert event. erst noch einmal unter fächernder Erhitzung des Geißler-Röhrs mit einem Bunsenbrenner. Nach dem Erkalten schließt man 6, öffnet dann vorsichtig Hahn 1, so daß das Edelgas einströmen kann. Nun öffnet man 6, evakuiert auf 5—8 cm Niveaudifferenz beim Manometer der Pumpe und schmilzt daraufhin das Geißler-Röhr ab. Wenn man es dann vor dem Spektralapparat montiert, das Kohleröhr in flüssiger Luft abkühlt und nun mit dem Induktionsapparat verbindet, so kann man Argon und Helium, oft auch Neon an ihren Spektren erkennen und identifizieren.

In diesem Apparate habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wakenhut einmal Luft und ein anderes Mal Luftstickstoff auf Edelgas hin analysiert. Dabei wurden folgende Resultate erhalten: 540 ccm Luft (19°, 738 mm) ergaben 5.45 ccm Edelgas (22°, 737 mm); dem entsprechen 479.6 ccm Luft (0°, 760 mm) und 4.76 ccm Edelgas (0°, 760 mm). Daraus berechnet sich ein Edelgas-Gehalt von 0.99%, also 1%.

300 ccm Luftstickstoff (16°, 740 mm) gaben 3.75 ccm Edelgas (16°, 740 mm). Auf Luft umgerechnet ergab sich wieder ein Edelgas-Gehalt von 0.99 also rund 1%. Die Übereinstimmung ist somit eine sehr gute.

Da es sich bei diesen u. a. Versuchen ergeben hatte, daß es besser ist mit sauerstoff-freien als mit sauerstoff-haltigen Gasgemischen zu arbeiten, so befreite ich das Gas des Glasbrunnens vor der Absorption des Stickstoffs vom Sauerstoff, von dem es 13 Volumprozent enthalten hatte.

545.5 ccm sauerstoff-freies Mischgas (19.5°, 738 mm) gaben 6.2 ccm Edelgas (19°, 738 mm), dem entsprechen 482.2 ccm Mischgas (0°, 760 mm) und 5.5 ccm Edelgas (0°, 760 mm). Daraus berechnen sich 1.17 Vol.-Proz. Edelgas für das sauerstoff-freie und 1.01 Vol.-Proz. Stickstoff für das sauerstoff-haltige Mischgas. Nachdem Kohlensäure und Methan im Mischgas nicht nachzuweisen waren, stellt sich seine Zusammensetzung jetzt zu:

Stickstoff	= 86.0 Vol.-Proz.
Sauerstoff	= 13.0 »
Edelgas	= 1.0 •

Das Edelgas, im Geißler-Rohr in angegebener Weise untersucht, ergab, daß es vorzugsweise aus Argon bestand. Helium war nicht mit Sicherheit nachzuweisen, für die Gegenwart von etwas Neon waren Anzeichen vorhanden.

Es erhebt sich nun die Frage, woher das Gas des Glasbrunnens von Leupoldsdorf stammt. Ist es ein Erzeugnis der Tiefe (Entgasung des Magmas), wird es bei einer Zersetzung der Gesteine aus diesen aufgenommen oder ist es veränderte Luft? Anhaltspunkte dafür, daß es von Exhalationen der Tiefe stammt, lassen sich in keiner Weise finden. Fumarolengase haben selten und dann wenig Stickstoff. Die Annahme, daß das Gas durch Zersetzung der Granitgesteine aus diesen aufgenommen wird, war von vornherein unwahrscheinlich, ließ sich aber experimentell prüfen. Kaltes Quellwasser vermag, wie Versuche ergaben und wie zu erwarten war, Granitgestein auch bei längerer Einwirkung nicht merklich anzugreifen. Zum Überfluß wurde anstehendes Gestein aus der Nachbarschaft der Quelle nach der früher von mir angegebenen Methode mit Bisulfat aufgeschlossen und sein Gasgehalt gemessen: 132 g Granit lieferten 13 ccm sauerstofffreies Gas (0°, 760 mm). Nach einer Analyse von Hrn. Wakenhut gaben sie 0.7 ccm Edelgas (0°, 760 mm), was 5.4 Vol.-Proz. Edelgas entspräche, also erheblich mehr als im Mischgas gefunden wurde.

Nach der Analyse des Mischgases war es von vornherein wahrscheinlich, daß es veränderte Luft ist, zumal der Edelgas-Gehalt ziemlich nahe dem der Luft kommt. Ergänzt man durch Rechnung den Sauerstoffgehalt des Mischgases auf den der Luft, so nähme die verwendete Menge ein Volumen von 583.5 ccm (0°, 760 mm) ein und enthielte dann 0.94 Vol.-Proz. Edelgas. Die genauesten Messungen haben für Luft einen Edelgas-Gehalt von 0.934 Vol.-Proz. ergeben. Die Annahme, daß das Gas ursprünglich Luft ist, hat somit die meiste Wahrscheinlichkeit. Nun sind die Verhältnisse an der Quelle die folgenden: Das Gas steigt nicht kontinuierlich, sondern von Zeit zu Zeit aus dem Quellenboden auf. Es steht also unter dem Druck der überlagernden Wassersäule, um, wenn der Druck genügend groß geworden ist, in Perioden von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde in Form von großen Blasen zu entweichen. Da nun das Wasser ein erheblich größeres Lösungsvermögen für Sauerstoff hat als für Stickstoff, so muß man erwarten, daß die in Wasser unter Druck aufsteigende Luft ärmer an Sauerstoff wird. Damit wäre meines Erachtens die Natur des Gases vom Glasbrunnen bei Leupoldsdorf aufgeklärt.

Diese Untersuchung wurde z. T. mit Mitteln ausgeführt, welche die Bayerische Akademie der Wissenschaften in München gewährte.