

Internationale Zeitschrift

für
Wasser-Versorgung

Wassernachweis, Wasseruntersuchung, Wasserreinigung, Wasserveredelung, Wasserförderung, Wassergewinnung, Wasseraufspeicherung, Wasserverteilung, Wasserrecht.

Herausgegeben von Dr.-Ing. G. Thiem

Zeitschrift des Internationalen Verbandes der Wassersachverständigen, Sitz Leipzig.

INHALT:

Radioaktive Quellen. Von k. k. Hofrat
Dr. H. von Höfer.

Radioaktive Quellen

Von

k. k. Hofrat Dr. H. VON HÖFER

Wien



Sonderabdruck

aus der Internationalen Zeitschrift für Wasserversorgung

1. Jahrgang · Heft 3 und 5

Die nachfolgenden Zeilen sollen eine Übersicht über den jetzigen Stand der hydrogeologischen Kenntnis von diesen Quellen geben, welche in der jüngsten Zeit zu einer hervorragenden Bedeutung kamen.

Fast alle Quellen, selbst die des Erdöls, und auch die Luft sind radioaktiv; der Unterschied ist innerhalb eines bestimmten Gebietes zumeist bloß ein quantitativer. Als radioaktiver Bestandteil dieser Quellen ist stets gelöste Emanation zugegen, die neben der vorwiegend vorhandenen Radiumemanation, fast immer Thoremation, sowie, soweit bisher darauf geprüft wurde, auch oft noch solche von Aktinium enthält. Manche Quellen, häufig Thermen, führen neben der Emanation, d. i. das aktive Gas, auch radioaktive Stoffe, vorwiegend Radiumverbindungen, auch Radiothor, gelöst, die an der Luft mit dem Schlamm und Sinter und dergleichen fast vollständig ausgeschieden werden. Substantielles Radium ist deshalb in den Thermalwassern, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen (Gastein, Baden-Baden, Dürkheim, Aachen-Burtscheid, Wiesbaden) gelöst. Diese Wasser besitzen sog. Restaktivität, d. h. sie verleihen wegen ihres Gehaltes an radioaktiven Salzen dem Wasser immer neue Aktivität.

Die Radioaktivität wird meist in Mache-Einheiten (ME) angegeben*), welche die Stärke jenes Sättigungsstromes in elektrostatischen Einheiten (i) angibt, der die in 1 Liter Wasser (oder Gas) während 1 Stunde enthaltene Emanation unterhalten kann; dieser Wert wird, um größere Zahlen zu erhalten, mit 1000 multipliziert. Die Messungen erfolgen jetzt zumeist mittelst des Fontaktoskop von Engler-Sieveking.

*) Der internationale Kongreß für Radiologie in Brüssel 1910 nahm als Einheit das „Curie“ an, das ist jene Emanationsmenge, die mit 1 g Radiummetall im Gleichgewicht steht. $1 \text{ ME} = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ Curie}$.

Die stärksten radioaktiven Quellen sind jene von St. Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge; so hat jene im Barbara-Stollen 8600 ME, die des roten Gangs im Daniel-Stollen 2050 ME (bei 30 hl täglicher Ergiebigkeit). Auch zu Brambach im sächsischen Erzgebirge zeigt die Neu-, Radium- oder Wetтинquelle*) bis 1964 ME (Weidig), bis 2200 ME (Fresenius). R. Friedrich wies im Radiumort des Marx-Semmler-Stollens bei Oberschlema (Sachsen) in der Quelle a 280—380 ME (Luft bis 380 ME), in der Quelle b daselbst 491—705,3 ME nach**). Im Wasser der 8 Quellen zu Klingenthal i. V., Gottesberg, fand Schlenzig 30 bis 127 ME, und die ergiebigen Tierbergquellen am Westrand des Eibenstein-Granitmassivs (Sachsen) haben bis 327 ME (Weidig). In jüngster Zeit wurden in der Gemeinde Boxgrün bei Klösterle (NW. Böhmen) 30 radioaktive Quellen bekannt, wovon die stärkste nach Prof. E. Tuma bei 6—8°C und 1 l/sek. Ergiebigkeit 118 ME besitzt. Sehr radioaktiv sind auch die Thermen von Gastein (Grabnbäckerquelle 149 ME (Engler) bis 155 ME (Mache), das Gas 564 ME (Mache), die Georgsquelle zu Landeck (Preuß.-Schlesien) mit 206 ME, die Büttquelle zu Baden-Baden mit 82—126 ME (Engler und Sieveking), die altrömische Quelle zu Lacco-Ameno auf der Insel Ischia mit 372 ME (Engler).

Die Aktivität einer Quelle wechselt, wie dies zum Teil schon die voranstehenden Zahlen zeigen; sie ist abhängig von den Niederschlägen, dem Wasserstand in der Quelle und dem Luftdruck. Quellen mit weniger als 10 ME, die man als schwache bezeichnet, sind sehr

*) 15 l/min Ergiebigkeit.

***) Während der Korrektur dieser Zeilen wurde bekannt, daß Schiffner und Kohlrausch in einer Quelle bei Oberschlema 5,227 ME fanden (Zeitungsnachricht).

häufig; im sächsischen Erzgebirge sind Quellen mit 10 bis 30 ME nicht selten.

Die Radioaktivität einer frisch erschlossenen Quelle kann auch teilweise oder gänzlich verschwinden, wie dies nach C. Engler*) bei der Krozinger salinen Thermalquelle (42° C) bei Freiburg i. B. der Fall war, welche 5 Tage nach ihrer Erbohrung mehr als 8,7 ME hatte, nach 1/2 Jahr allmählich inaktiv wurde.

Die Radiumemanation des geschöpften Wassers ist schon nach ca. 4 Tagen nicht mehr zur Hälfte (Halbierungskonstante = 3 Tage 18 Stunden) und nach weiteren 8 Tagen nur noch etwa 1/20 davon vorhanden; die Emanation des Thors verschwindet noch viel rascher. Jede Emanation verflüchtigt wie ein Gas, da sie ein solches ist. Deshalb eignet sich das Wasser der radioaktiven Heilquellen nicht, oder nur mit großem Verlust an dem Heilagens, zum Versand, und bei der Verwendung wird jedes Pumpen, Plätschern, Schütteln und dergleichen zu vermeiden sein. Rohrleitungen müssen vollständig geschlossen sein; die Untersuchung des Wassers ist möglichst nahe seinem Ursprungsort vorzunehmen. Doch hängt dieses sog. Abklingen (Verflüchtigen) sowohl von der Art der Emanation (Radium, Thor usw.), als auch von dem etwaigen Gehalt an gelösten radioaktiven Salzen, der Restaktivität, ab; sind letztere in Lösung vorhanden, so wird dementsprechend die Radioaktivität zum Teil bewahrt.

In den Quellensedimenten sind manchmal Radiumverbindungen, darunter auch Radiothor, in solch großer Menge vorhanden, daß sie bei geringer Emanationsfähigkeit und hohem Strahlungsvermögen selbst leuchten und auf der photographischen Platte deutliche Bilder erzeugen, wie der Baryt von Karlsbad (Knett), oder aus welchem selbstleuchtende Präparate leicht herzustellen sind, besonders aus den barythaltigen Sedimenten. Die Verbindungen des Radiums in den Quellensedimenten hängen von seinem Träger ab und sind Sulfate (besonders Baryt) oder Karbonate, häufig auch mit Mangansuperoxyd (Reissacherit Gasteins), seltener Eisenoxyd; insbesondere das Barium adsorbiert die radioaktiven Elemente sehr häufig in größerer Menge. Auch in wasserlöslicher Form, adsorbiert von ausgeflockten Kolloiden, kann der radioaktive Stoff ausgeschieden sein. Elster und Geitel fanden in den Sedimenten von Nauheim und Baden-Baden eine Induktion durch Thor. Die Radioaktivität des Wassers steht meist im umgekehrten Verhältnis zu jener des daraus abgesetzten Sediments. Die aktiven Sinter können dazu verwendet werden, inaktives Wasser zu aktivieren oder dessen Aktivität zu erhöhen.

Es wurde wiederholt festgestellt, daß die Thermengebiete eine höhere Aktivität besitzen, als die der kalten Quellen, was jedoch sowohl bezüglich ihrer einzelnen Quellen, als auch im allgemeinen nur mit ganz bedeutender Einschränkung gilt, da in einem Thermalgebiet gewöhnlich die kühlestn Quellen die aktivsten sind; so z. B. hat in Karlsbad der Sprudel (72,5° C) nur 0,4 ME (Engler und Sieveking) und ca. 0,1 ME (Mache), hingegen die Eisenquelle (8,4° C) 38,4 ME (Mache) bis 47,5 ME (Engler und Sieveking). Auch in Gastein hat die wärmste, die Chirurgenquelle (47,1° C), nur 39,6 bis 54,5 ME, die kühlest, d. i. die Grabenbäckerquelle

(36,3° C) 149 bis 155 ME (Mache, Engler und Sieveking). Auch im Teplitzer Thermalgebiet ist die kühle Riesenquelle mit 8,73 ME die radioaktivste, die wärmste, (48,8° C) die schwächste (Mache und Meyer). In Baden-Baden hat die kühlest, die Büttquelle (22,0° C), 99,2—125 ME, die wärmste, die Ursprungsquelle (64,3° C), 4,3—6,0 ME; der Schlamm der ersteren hat 13,3, der letzteren 3000 Voltabfall, die Luft im Büttquellstollen (25° C) 4776, im Ursprung (65° C) 459 Voltabfall (Sieveking und Lautenschläger). In Wiesbaden hat der Kochbrunnen, die wärmste Quelle (68°), nur 12 ME und das Gasgemisch 10,2 ME, die kühlest (42°?), Quelle von Dr. Kurz, hat die höchste Aktivität mit 96,6 ME (F. Henrich). Auch in Plombières (Frankreich) wurden dieselben Verhältnisse gefunden. Doch läßt sich in all diesen Quellengebieten nur in den extremsten Temperaturen diese Art der Regelmäßigkeit erkennen, während die Zwischenwerte hiervon meist stark abweichen. Es gibt aber auch Gebiete, wie z. B. Oberschlema, Eibenstocker Revier, Brambach im sächsischen und Boxgrün im böhmischen Erzgebirge, welche gar keine Thermen führen und doch sehr hohe Aktivität besitzen. Die Beziehungen zwischen Temperatur und Radioaktivität zeigen gar keine Gesetzmäßigkeit.

Aus den geringen Temperaturen der aktivsten und aktiveren Quellen folgert Engler: „Die Ansicht, daß Radium und Radiumemanation, weil vermeintlich vorwiegend in den aus großen Tiefen empordringenden Thermalquellen enthalten, ihren Ursprung in entsprechend großen Tiefen hätten, kann nicht mehr aufrechterhalten werden.“ Diese Anschauung, der wir uns vollends anschließen, wird später nochmals erläutert werden.

Nach H. Mache nimmt die Radioaktivität der Quellen im Bergbau zu St. Joachimsthal mit der Tiefe zu; sie beträgt in 60 m Tiefe 330 ME, in 266 m 495 ME, in 375 m 1850 ME; doch dürfte dies nur ein Zufall sein und vom Verhältnis des Vorkommens der Uranpechblende abhängen; auch kann das Tagwasser, je tiefer es eindringt und deshalb mit Uranmineralien in größere Berührung kommt, sich radioaktiv anreichern. Sieveking und Lautenschläger fanden, daß die Aktivität der Luft im Markgrafenstollen in 30 m vom Eingang 1120 Voltabfall, in 65 m jedoch 3080 Voltabfall betrug, jedenfalls darum, da die atmosphärische Luft in der Nähe des Stolleneinganges diffundiert.

Aus den Untersuchungen Henrichs von 4 Wiesbadener Quellen geht hervor, daß mit der Stärke der Aktivität des Wassers auch die des Gasgemisches steigt, doch steht die eine zur anderen in keinem bestimmten Verhältnis; dieses steigt, d. h. der Quotient Gasgemisch gegen Wasser wird um so größer, je höher die Wassertemperatur ist. Die größere Wärme des Wassers bedingt einerseits einen rascheren und vollständigen Aufschluß des durchströmten radioaktiven Gesteins, weshalb die heißesten Quellen eines Thermengebietes die radiumreichsten Sedimente absetzen, andererseits aber eine geringere Absorptionsfähigkeit für Gase, bzw. für die Emanation, besitzen. Hingegen fand H. Mache im Gasteiner Gebiet, daß dem Wasser von schwacher Aktivität eine stärkere des Gases entspricht, was damit erklärt werden kann, daß sich die beiden ergänzen, oder mit anderen Worten, daß das schwache Wasser seine Radioaktivität bereits als Gas an die Luft abgab.

Nahe liegende Quellen können in ihrer Radioaktivität

*) Internationale Mineralquellen-Zeitung, Balneologische Revue 14, 10, 1913.

sehr verschieden sein. Die gasarmen Quellen pflegen viel mehr Emanation zu haben, als gasreiche, weil in letzteren die entweichenden Gase, z. B. CO_2 , die Emanation mit fortreißen; darum hat auch das Quellgas viel mehr Emanation als das Wasser, aus dem es entweicht, welcher Unterschied mit der Temperatur naturgemäß steigt. Salzreiche Quellen sind meist nicht stark radioaktiv, weil sich die Emanation als Gas im salzarmen Wasser leichter löst, als in sehr reichem. Dislokationen, z. B. Verwerfungen in Baden-Baden, gewisse Eruptiva, besonders die plutonischen, und nach Petraschek die Nähe junger Eruptionen scheinen die Emanation zu erhöhen; mit Granit und Orthogneis, d. i. geschieferter Granit, sind oft, wie z. B. in Gastein, sächsischem Erzgebirge, Baden-Baden, Schwarzwald, mit höheren Radioaktivwerten verbunden. Im letzteren Gebiet ist es Sieveking und Lautenschläger gelungen, an mehreren Orten Uranminerale, bekanntlich die radiumreichsten Minerale, aufzufinden, wozu sich nach Engler noch die im Granit nachgewiesene Thorerde gesellt, womit die Radioaktivität der dortigen kalten und warmen Quellen ausreichend erklärt ist. Zirkon, häufig von Thorerde begleitet, und Orthit finden sich nach Bellmer im Granit und Gneis des Schwarzwaldes, hingegen konnte er Uran und Radium nicht nachweisen. In den Graniten des sächsischen Erzgebirges fanden Schiffner und Weidig öfters Uranminerale, auf Klüften Uran glimmer. Zirkon ist in Graniten und ähnlichen Tiefengesteinen, im Gneis und anderen kristallinen Schiefen und in Tonschiefern ein häufiger akzessorischer Bestandteil. Daß St. Joachimsthal reich an Uranminerale ist und aus der Pechblende von dort Curies das Radium isolierte, ist allbekannt, weshalb die hohe Radioaktivität der dortigen Quellen nicht befremden kann. Nebst den hochaktiven uran- und thorhaltigen Mineralien sind auch andere Minerale die ursprünglichen Träger der Radioaktivität, welche sie an das zirkulierende Bodenwasser, wahrscheinlich meist unter gleichzeitiger Zersetzung der Muttergesteine, als Gas abgeben. Die radioaktiven Minerale sind gewöhnlich sehr fein verteilt und nur in geringen Mengen vorhanden, weshalb der chemische Nachweis von Uran und Thor oder direkt des Radiums nur in einer großen Gesteinsmenge möglich wäre und radioaktive Minerale meist nur mikroskopisch nachgewiesen werden können.

Strutt, G. von dem Borne*) u. a. fanden die granitischen Gesteine als die radiumreichsten, und zwar $1,7 \times 10^{-12}$ Gramm Radium in 1 Gramm Gestein; doch ist das Radium in den Gesteinen allgemein verbreitet. Das Zusammenvorkommen von radioaktiven Quellen mit den radiumreichen Eruptivgesteinen kann als Beweis gelten, daß die Radioaktivität des Wassers aus dem Gestein stammt, also nicht, wie meist die Kohlensäure, juvenilen Ursprungs ist.

Aus Gockels u. a. Untersuchungen geht hervor, daß die Plagioklasgesteine (Diabas, Andesit) fast inaktiv, hingegen Granit, Syenit, Pegmatit, Porphyry relativ am stärksten aktiv sind, während die Aktivität der anderen Eruptivgesteine in der Mitte liegt; doch schwanken die Werte derselben Gesteinsart ganz bedeutend, so zeigt der Südtiroler Quarzporphyry 0 bis 6,9 ME (Bamberger), während jener von Zinnwald (sächsisches Erzgebirge) bis zu 32,7 ME (Schiffner und Weidig) steigt. Eben-

so schwankt die Aktivität der sächsischen Granite in weiten Grenzen, selbst innerhalb desselben Gebietes. Auch die Plagioklasgesteine dürften wiederholt Ausnahmen von der erwähnten Regel zeigen, z. B. der Tonalit. Die Sedimentgesteine sind durchschnittlich nur $\frac{1}{10}$ so stark aktiv als die Eruptiva. Zu den schwächsten aktiven Gesteinen gehört der Kalk, doch hat der mergelige bis 5 ME, und ganz inaktiv ist reiner Quarz. J. Joly wies von den Gesteinen des Gotthardtunnels nach, daß die Stärke der Aktivität mit der Temperatur der Entnahmestelle steigt. Aus verschiedenen Untersuchungen geht übereinstimmend hervor, daß die oberflächlichen Erdschichten viel reicher an radioaktiven Substanzen sind, als die tieferen, weshalb auch Engler und Sieveking für die Thermen von Baden-Baden, welche wegen ihres ähnlichen Salzgehaltes einer gemeinsamen Urquelle zu entspringen scheinen, annehmen, daß das Wasser erst in den letzten Schichten, durch die es langsam aufsteigt, den größten Teil der Emanation erhält. Mache kommt mit Rücksicht auf die Werte der Absorptionskoeffizienten und der gasreichen Quellen Österreichs zu dem Schluß, „daß hier das Gas erst in den höheren Partien des Quellkanals in das emanationshaltige Wasser akzessorisch eintritt, oder daß es unter dem Druck in der Tiefe in das Wasser eingepreßt, erst bei der Entspannung der Quelle frei wird“. Dies wird auch durch die von A. Schmidt und F. Henrich festgestellte und bereits früher erwähnte Tatsache unterstützt, daß in Wiesbaden die meisten Süßwasserquellen stärker radioaktiv sind, als mehrere der bedeutendsten Thermalquellen, welche wegen ihrer höheren Temperatur aus größerer Tiefe kommen. Der Granit aus dem Steinbruch an der Straße von Hilbersdorf (sächsisches Erzgebirge) hat 3 ME, seine verwitterte Deckschicht jedoch 32,3 ME (Schiffner und Weidig), was Englers Vermutung ebenfalls bestätigt. Auch Petraschek hält es nicht für wahrscheinlich, daß in St. Joachimsthal die Emanation aus großer Tiefe kommt; das hochaktive Wasser findet sich dort, wo die wasserführenden Putzenwacke (Basalttuff) und Porphyrgänge die uranföhrnden Mitternachtsgänge schneiden. Der Joachimsthaler Schiefer ist weniger wasserlässig als der auf- und unterlagernde Glimmerschiefer. Die von der Höhe des Erzgebirges herabkommenden Klüfte werden mit Wasser erfüllt und steigen auf den Klüften im Bereich der Joachimsthaler Schiefer wieder auf. Solche Klüfte begleiten die Gangspalte der Putzenwacke und stehen auch im Porphyry zur Verfügung. Engler hält, wie erwähnt, die verwitterten Gesteine für die reichen Träger der Radioaktivität; dies dürfte dadurch begründet sein, daß das Wasser in dem zerfallenen (aufgeschlossenen) Gestein eine viel größere Berührungs- und Extraktionsfläche hat als im festen.

Die Quellen von Gastein entspringen dem Zentralgneis, d. i. ein geschieferter Granit, in welchem, ebenso wie im ganzen weiten Gebiet der hohen Tauern, keine Uranminerale bekannt sind; hingegen wies Professor F. Becke, der beste Kenner dieses Gebiets, als häufigen mikroskopischen Bestandteil Zirkon, seltener Orthit nach; Titanminerale finden sich makroskopisch und mikroskopisch ausgeschieden. Der Zirkon findet sich nach gütiger Privatmitteilung Beckes in dem quarzarmen und biotitreichen Gneis reichlicher vor. In Gastein ist der Gneis von NS und OW-Klüften durchsetzt; erstere föhren die aktiveren Quellen (Mache).

*) Zeitschrift deutscher geologischer Gesellschaft, 1906.

Der braunschwarze Reissacherit, der sich in den Gasteiner Thermen in Krusten und als Schlamm ausscheidet, ist ein Manganeisenoxyd, dem Barium—Psilomelan—Wad zugehörend. Nebst dem Hauptbestandteil Manganoxyd enthält er nach Maché Eisenoxyd, kohlensauren Kalk, Barium und Strontium; Uran konnte auch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Der Reissacherit war selbst nach fast 50 Jahren noch radioaktiv; als Träger der Radioaktivität wurde mittels chemischer Scheidung das Barium nachgewiesen, welches jedoch nicht als Sulfat (Baryt) vorhanden ist; im Reissacherit, in welchem sowohl α als auch β (10 %) Strahlen nachweisbar sind, ist das Radium in der größten natürlichen Konzentration vorhanden. Sein Strahlungsvermögen ist je nach dem Probematerial sehr verschieden und steigt gegenüber jenem des Uranyl-nitrats (= 1) bis zu 3,9. Maché gewann aus ihm ein Bariumpräparat, dessen Strahlungsvermögen nach 4 Tagen $11\frac{1}{2}$, nach einem Monat 19mal so aktiv war, als das des Uranyl-nitrats. Die aktive Substanz des Reissacherits ist ebenso wie die des Thermalwassers Radium, das im Wasser in außerordentlich geringer Menge gelöst ist.

Die Untersuchungen R. Friedrichs im Marx-Semmler-Stollen zu Oberschlema (sächsisches Erzgebirge) verdienen in mehrfacher Hinsicht besondere Beachtung. Er fand, daß im kompakten Granit des Gleesbergmassivs die Radioaktivität der erschrotenen Wasser nur gering ist und daß sie erst in der Nähe des Kontaktes mit dem Schiefer steigt; auffallend hoch wird die Aktivität bei denjenigen Wassern, die ihren Ursprung in zerklüftetem und zertrümmertem Kontaktgestein, in der Nähe des roten Kammes und seiner Nebentrümmer haben. Die höchste Aktivität (700—800 ME) wurde im Radiumort b gefunden; daselbst tritt das Wasser aus einem gebrächen Gangschiefer, der von Quarz und Hornstein durchsetzt ist und stellenweise schwache Schnürchen von Anthrazit-schiefer, welcher 1,25 bis 1,50 % Uranydoxydoxydul enthält, führt. Überdies finden sich Nester von Kobalt-Kupfer- und Silber-haltigem Arsenkies. Das Radiumort wurde längs eines Ganges ausgefahren, dessen Ausfüllung vorwiegend Quarz ist und in welcher auch mikroskopisch keine Uranerze gefunden werden konnten; chemisch wurde nur ein sehr geringer Uragehalt nachgewiesen. Die Aktivität kann deshalb nur auf den Gangschiefer bezogen werden, falls man nicht eine Wasserzufuhr von unbekanntem Ursprung annehmen will. Das Wasser unterscheidet sich von den anderen Wassern dieses Stollens vorwiegend durch den hohen Gehalt an Schwefelsäure (23,47 g in 1 m³), welche durch die Zersetzung des Arsenkieses entstanden sein dürfte und die auch den höheren Gehalt an Kalk und Magnesia zu bedingen scheint. Die Abklingungskurve dieses Wassers weist auf einen bedeutenden Thorgehalt hin, der andernorts im Stollen mit der Zunahme des Drucks hinter den Verspünden anstieg. Friedrich schließt daraus, daß die unterirdischen Wasseradern, die mit dem Ursprungsgebiet der Thoremation in Verbindung stehen, einen höheren hydrostatischen Druck besitzen als solche der Radiumemanation (S. 166). Die Luft eines Flügelortes im Stollen zeigt bis 380 ME, ja unter besonderen Umständen bis 1473 ME Radiumemanation, was als Inhalatorium sowohl, als auch mit Rücksicht der in jüngster Zeit in England durchgeführten Kompressionsversuche von besonderer Wichtigkeit sein kann.

Die umfangreichen und gründlichen Untersuchungen von Schiffner und Weidig der Granite von Oberschlema, welche den vorgenannten Friedrichs vorangingen, von Geyer, Lauter und Niederpfannenstiel ergaben, daß in jenen, in welchen der Uranglimmer nicht erkennbar ist, der Voltabfall der Abklingungskurve verschwindend gering ist und nur in einem Teile bis 30,6 steigt, in jenen mit Kupferuranit ebenfalls nur 15 bis 18,5 ist, jedoch in jenen mit Kalkuranit 141 beträgt, was auf vorwiegende Thoremation verweist. Stark aktive Wasser treten in diesen Gebieten sowohl im Granit, als auch in der Kontaktzone der Schiefer auf, in letzterer das stärkste (23,3 ME) der genannten Gebiete bei Lauter, abgesehen von Oberschlema; wobei jedoch nicht zu übersehen ist, daß der Granit den Schiefer unterlagert. Befremdend ist es, daß in den Annaberger Gruben, in welchen Uranpecherz bekannt ist, die Radioaktivität der Wasser sehr gering (1,65 bis 2,36 ME) ist. Die an Uranglimmer, auf Klüften vorkommend, reichen Granite führen in der Regel auch die aktiven Quellen.

Schiffner und Weidig untersuchten auch das uranreiche Schneeberger Revier in Sachsen, woselbst eine Phyllitscholle auf Granit ruht; die Gänge der uranföhrnden Kobaltformation setzen sowohl im normalen Phyllit, als auch in dessen Kontakthof auf. Es ist geradezu überraschend, daß in jenen Meßstationen des Wassers, welche in Gängen lagen, die Uranpecherz föhren oder föhrten, und in deren Nähe die Radioaktivität verhältnismäßig sehr gering (0,7, 0,9, 1,1, 3,8, 8,3 und 16,2 ME) gefunden wurde, während im Granit bis 45,3 und 47,5 und in Gängen, in welchen Uranpecherz nicht bekannt ist, neben häufig geringen Aktivitäten solche mit 38,3, 72,6 und 77,8 ME nachgewiesen wurden. Das Wasser des uranreichsten Ganges (Katharina Flache) des ganzen Reviers hat nur 0,6, 0,7, 8,3 ME und nur an einem Ort 38,3 ME. Obzwar im Schneeberger Revier eigentliche Thorminerale nicht bekannt sind, gaben die Abklingungskurven von viererlei Wasserproben gemischte Thoremation. Das uranhaltige Kobalterz des Ganges Katharina Flache bei Weißer Hirsch ist befremdenderweise aktiver (22,320 Voltabfall) als das aktivste Uranpecherz (15,612 Voltabfall), und trotzdem weisen die Wasser dieses Ganges so geringe Aktivität aus. Auch im Freiburger Revier (Himmelfürst Fundgrube) wurde von Schiffner-Weidig die höchste Aktivität des Wassers in dem uranarmen Gang Teich Flache gefunden (11,8 ME), während im uranreichen Komet Stehender nur 3,0 ME nachgewiesen werden konnten. Sie kamen deshalb zu dem Schluß (S. 142), „daß das Auftreten aktiver Wasser in Sachsen keineswegs an die Nähe der uranerzföhrnden Lagerstätten gebunden ist, sondern daß auch an vielen Orten, wo an derartige Erze nie gedacht werden kann, sogar recht bedeutende Aktivitäten vorhanden sind, wenn auch irgendwelche gesetzmäßige Abhängigkeit von den geologischen Faktoren nicht mit Sicherheit abzuleiten ist“.

Sehr reiches und wertvolles Beobachtungsmaterial, sowie wertvolle Folgerungen bietet der ausschließlich von M. Weidig bearbeitete 4. Teil der „Radioaktiven Wässer in Sachsen“; enthält derselbe doch des Autors Untersuchungen des berühmten Brambacher Quellengebietes, in welchem, abgesehen von den schwächeren Quellen 16 Quellen 100—150 ME, 4 150—200 ME haben,

je eine mit 363,9 und 460 ME und die bekannte Neu- oder Radiumquelle mit 1901,3—1964,4 ME befunden wurden. Brambach verfügt somit über einen großen Reichtum an Radioaktivität. Die reichen Quellen treten im O. nahe dem Fichtelgebirgsgranit auf, welcher akzessorisch Turmalin, Zirkon, Apatit und Topas, außerhalb Sachsens auch Zinnstein und Uranglimmer führt. Die dem Granit nördlich vorgelagerte Schiefer- und Gneiszone hat bedeutend niedrigere Werte der Aktivität, welche im allgemeinen um so kleiner werden, je weiter man sich von der Granitgrenze entfernt, weshalb im Granit die Quelle der Aktivität zu suchen ist. Er ist von Spalten durchsetzt, wovon der eine Zug WO, der andere NS streicht; an der Kreuzung derselben treten die aktivsten Quellen zutage, so insbesondere nach dem ostwestlichen Lauf des Röthenbaches. Ein anderer Zug hochaktiver Quellen verläuft nahe der westlichen Granitgrenze, dem Zankbächel entsprechend, von S nach N. Es lassen sich in der Karte im südlichen Teile noch drei OW streichender Linien hochaktiver Quellen verzeichnen, welche zum Teil auch durch kleine Tälchen markiert sind.

Die Temperatur dieser Quellen steht mit der Radioaktivität in keiner Beziehung; so hat die oben erwähnte Radiumquelle 7,0 bis 9,3°C, während Quellen mit 3,8 und 5,3 ME 10° und 10,3°C besitzen. Die hochaktiven Wasser können somit aus keiner großen Tiefe stammen. Da mehrere reiche Brambacher Quellen auch Kohlensäure, die hier höchstwahrscheinlich juvenilen Ursprungs ist, führen, so könnte vermutet werden, daß auch die Radioaktivität juvenilen Ursprungs sei, was jedoch darum abzulehnen ist, da zwischen beiden kein Zusammenhang besteht und viele hochaktive Quellen, wie die des Fleißentales mit bis 212,7 ME, gar „keine wesentliche Kohlensäurebeimischung erkennen lassen“. Stellt man die von Weidig gefundenen Aktivitäten den von ihm mitgeteilten Analysen der Wasser gegenüber, so findet man keine Beziehungen.

	Temp.	ME	In 1000 Gew.-Tl.	
			HCO ₂	CO ₂
Radiumquelle	7,0—9,5° C	1940	1,020	2,513
Schillerquelle	7,3° C	460	0,7010	0,7010
Grenzquelle	8,5° C	364	0,2118	0,8107
Sprudelquelle	7,0° C	114	0,4237	1,5783
Schüllerquelle	6,2—6,8° C	81	0,6732	1,9701
Fischerquelle	9,0° C	20	0,822	1,034

Großes Interesse bieten auch Weidigs eingehende Untersuchungen der Quellen des Eibenstocker Granitmassivs. Am Westrand desselben treten viele hochaktive Quellen auf, und zwar 18 mit 50—100 ME, 8 mit 100 bis 150 ME, 3 mit 150—200 ME und 3 Quellen mit 250 bis 327 ME, letztere im Tierberggranit in der Nähe des bekannten Schneckensteins, dessen Topas inaktiv gefunden wurde. Hingegen haben die Quellen im Innenteil des Granitmassivs relativ geringe Aktivität, nur 1 Quelle erreicht 68,9 ME. Auch am SW-Rand des Granites und im O-, sowie N- und NO-Teil des Granitmassivs wurden, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nur relativ sehr geringe Werte gefunden. Im Granit als Gestein ist häufig eine Aktivität gar nicht nachweisbar; die höchstgefundene entspricht 7,0 Voltabfall. Diese ganz überraschende Verteilung der Radioaktivität ist bisher unerklärt, und es sei bloß darauf verwiesen, daß am Westrand ganz bedeutende pneumatolitische Umwandlungen stattfanden, wie

dies schon das Vorkommen des Topasfelsens lehrt. An solchen Kontakten pflegen sich häufig Zirkon, Titanmineralien, Apatit und andere radioaktive Mineralien einzustellen, weshalb eine eingehende petrographische und chemische Untersuchung der Gesteine des Westrandes des Eibenstocker Granitmassivs sehr erwünscht ist. Schiffner*) fand in diesem und im Schneeberger Granit mikroskopische Einsprengungen von Uranpecherz.

In der Lausitz sind im Granit, der nicht oder nur schwach aktiv ist, die Quellen ebenfalls nur gering radioaktiv. Es ist sehr bemerkenswert, daß nach gütiger Mitteilung Prof. R. Becks in Freiberg dieser Granit in der Kontaktzone eine starke Konzentration von Titanmineralien, doch wenig Zirkon führt, während der Eibenstocker Granit sehr reich an Zirkon, jedoch ärmer an Titanit ist.

M. Bamberger untersuchte die Quellen beim Schloß Tambach im Mühlviertel Oberösterreichs und fand, daß in jener beim Teiche die Aktivität innerhalb eines Monats zwischen 47,0 und 52,0 ME, die Temperatur zwischen 9,0 und 8,0°C wechselte. Von den übrigen 26 Quellen bzw. Ziehbrunnen dieses Granitgebietes haben zehn 10 bis 20 ME und vier über 20 ME. Die Abklingung verweist auf Radiumemanation, Restaktivität ist nicht vorhanden. A. Rosival fand in diesem Granit akzessorisch Apatit und Eisenerze (1%) und Zirkon und Rutil (0,01%). Durch Schlämmen und mittelst Bromoform wurden 9% Glimmer und Erze ausgeschieden, welche den größten Teil der Aktivität des Granits enthielten.

M. Bamberger, zum Teil im Verein mit K. Krüse, verdanken wir auch umfangreiche und sehr wertvolle Untersuchungen der Quellen Tirols. Die radioaktivsten wurden in der Villnößschlucht des Villnößtales gefunden, woselbst zwei Eisenquellen I und II bekannt sind. Die I. Quelle tritt im Quarzitschiefer auf und zeigte im Jahre 1911 5,0 bis 6,0°C und 32,7 bis 43,05 ME, sie besitzt Restaktivität, und die Abklingungskurve ist vollends jene des Radiums. Die II. Quelle kommt aus Quarzitgraphit, hat 4,5 bis 5,0°C und 78,2 bis 95,3 ME. Nach den Untersuchungen R. Grenggs besteht hier der Graphitquarzit aus Graphit und Quarz und akzessorisch Pyrit, zum Teil in Limonit umgewandelt. Unter dem Mikroskop fand er auch farblosen Glimmer, abgerundete Zirkonkriställchen und Titanminerale (wahrscheinlich Rutil, Titanit, Leukoxen); der Titangehalt wurde auch chemisch nachgewiesen. Im gleichen Tal und in der Fortsetzung dieses Schieferzuges liegt das Bad Froy, welches mehrere Heilquellen hat, worunter die Magenquelle (6,2 bis 9,5°C) mit 29 bis 43 ME die aktivste ist und Restaktivität enthält; sie entspringt aus graphitischem Phyllit (Quarzphyllit Staches), in welchem M. v. Ow. Echingen 0,16% Titansäure fand, und der sehr wahrscheinlich ebenfalls Graphitquarzit ist, während die übrigen drei Quellen, deren Aktivität zwischen 3,9 und 11 ME schwankt, aus normalem Phyllit hervorsprudeln und sich zeitlich in ihrer Temperatur und Aktivität in weiteren Grenzen bewegen. Der Voltabfall des graphitischen Phyllits wurde in jenem des Villnößtales mit 27,5, aus der Umgebung von Froy mit 76,6, bei der Magenquelle mit 22,5, des normalen Phyllits aus der Schwefelquelle zu Froy mit 192,2 gefunden, das Sediment der letzteren mit 369,0 ME.

Höhere Aktivität zeigen nach M. Bamberger auch die Quellen des granitähnlichen Tonalits im Etschtal,

*) Uranmineralien aus Sachsen. Freiberg 1911. S. 15.

nämlich 36,2 bis 40,5 ME bei 10,8 bis 10,9°C; von hier liegen zwar keine mikroskopischen Untersuchungen der Gesteine neben den Quellen vor; doch haben schon früher W. Salomon, Gerhard vom Rath, Riva in dem Südtiroler Apatit, Titanit, Magnetit, Zirkon und Orthit nachgewiesen; auch H. Lechleitner*) fand in anderen Südtiroler Tonaliten (von ihm Diorit genannt) aus dem Valsugana und Schaldererbach bei Vahrn Zirkon, Apatit und Titanminerale.

Aus den umfangreichen Untersuchungen Baumgartners und Krüses sei noch hervorgehoben, daß die Aktivität der Quellen des Südtiroler Quarzporphyrs durchweg gering zwischen 0 und 6,9 ME ist, hingegen in dessen Tuff, z. B. im kalten Brünnl bei Bozen, bis zu 25,2 ME ansteigt. Bemerkenswert ist es auch, daß die aus den alten Erzbergbauen des Inntals fließenden Wasser nur 0,7 bis 11,6 ME haben. Im allgemeinen scheinen die Erzlagerstätten, wenn sie nicht die bekannten radioaktiven Minerale führen, die Aktivität des Wassers nicht zu beeinflussen.

Fassen wir die in verschiedenen Gebieten gemachten Beobachtungen zusammen, um die die Radioaktivität der Quellen bedingenden Faktoren kennen zu lernen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen.

Da die Luft, wenn auch nur in sehr geringem Maße, radioaktiv ist, so wird durch ihr Eindringen in die Erde, insbesondere mit dem Niederschlagswasser, dieses etwas Radioaktivität mitführen, was jedoch nur dort von Bedeutung sein könnte, wo in die Luft reichliche Emanationen stattfinden. Doch in vielen Fällen sind die Uran- und uranhaltigen Minerale die Quelle der Radioaktivität. Das primäre Mineral ist häufig die Pechblende, aus der durch Zersetzung viele andere Uranminerale entstehen, so auch der Uranglimmer (Kupfer- und Kalkuranit); wo dieser im sächsischen Erzgebirge in den Klüften des Granits häufiger auftritt, finden sich nach Schiffner und Weidig in der Regel auch die aktivsten Quellen. Die sekundären Minerale sind meistens leichter aufschließbar als die primären, können somit ihre Aktivität leichter und rascher abgeben. Die sächsischen Granite, welche keinen Uranglimmer erkennen lassen, haben einen Voltabfall von fast 0 bis 30,6. Das derbe Uranpecherz ist je nach seinem Fundorte verschieden aktiv, was auch von allen radioaktiven Mineralien gilt. Das Pecherz kommt sowohl in derben Partien in Gängen, als auch fein verteilt im Gestein und in Gängen vor. Im letzteren Falle bleibt es dem Auge unsichtbar und wird selten mechanisch durch eine Aufbereitung (Schlemmen, in Dichteflüssigkeiten), meist jedoch wie im Radiumort bei Oberschlema chemisch in großen Durchschnittsproben nachgewiesen werden können. Dies gilt auch von den übrigen radioaktiven Mineralien. Insbesondere die Einsprengungen der Uranerze geben dem zirkulierenden Wasser eine große Menge Angriffsflächen und deshalb eine höhere Aktivität, als ein derbes Vorkommen im Gang.

Seit langem wird der Granit als eines der radioaktivsten Gesteine angesehen; in demselben sind ja an verschiedenen Orten Uranminerale nachgewiesen worden, welche jedoch anderorts fehlen. Hingegen ist im Granit oft Zirkon, Orthit, Apatit, Hämatit, Titanit eingesprengt; das sind durchwegs radioaktive Minerale. Diese finden sich aber auch in anderen Gesteinen, wie z. B. im Graphit-

quarzit des Villnößtales, woselbst auch Graphit auftritt, der, wie jener im Cumberland, aktiv sein kann; doch wurden, wie erwähnt, auch Titanminerale und Zirkon darin nachgewiesen. Der Zirkon ist in vielen Silikatgesteinen, sowohl den geschichteten, als auch den ungeschichteten, ein sehr verbreiteter Übergemengteil, ebenso sind die Titanerze sehr häufig. Diese genannten Minerale, besonders der Zirkon, sind vorwiegend die Ursache der Radioaktivität des Wassers, woraus sich die weite Verbreitung der radioaktiven Quellen erklärt. Und da sie sich in größerer Menge in den Kontakthöfen, an der Grenze eines Eruptivgesteins, vorfinden, so ist es auch erklärlich, warum man in und bei diesen Höfen auch oft sehr aktive Quellen findet. — Reiner Zirkon ist nicht aktiv, wohl jedoch der unreine, der sog. pleochroitische Höfe besitzt, welche man auch durch Radiumbestrahlung im reinen Zirkon erzeugen kann.

Da Sandsteine und ähnliche Trümmergesteine meist aus den Silikatgesteinen durch Zerkleinerung entstanden sind, so ist auch deren Radioaktivität erklärlich.

Die Kalksteine sind fast immer frei von Zirkon, Titanmineralien und dergleichen, weshalb sie in den meisten Fällen ganz oder beinahe inaktiv sind; erst die Beimengung des zum Teil kieselsäurehaltigen Mergels mit Schlammprodukten der Silikatgesteine erhöht die Aktivität.

Auch der Zinnstein, sowie der Wolframit, welche mehrerenorts von Uranmineralien begleitet werden, sind aktiv; so hat der Wolframit der sog. Kupfergrube zu Salisdorf (Sachsen) 111,3, jener von Zinnwald (Gnade Gottes) 12,7 ME (Schiffner-Weidig). Der so häufig als Gangmineral auftretende Baryt kann aktiv sein, manchmal, wie jener im Karlsbader Sprudel, im hohen Maße.

Es gibt also viele Minerale, welche als Quelle der Radioaktivität des mit ihnen in Berührung kommenden Wassers anzusehen sind. Die Untersuchung der radioaktiven Quellen wird künftighin nicht bloß die Größe der Aktivität des Wassers, Gesteins und der Luft, die Temperatur, Ergiebigkeit, Wasserstand und deren Wechsel, sowie die denselben bedingenden Einflüsse festzustellen haben, sondern auch die Gesteine, welche sie durchfließen, mikroskopisch, chemisch, auch spektroskopisch und mechanisch aufschließen müssen, auch die Nähe der Lagerstätten zu beachten haben, wie dies bereits von einigen Forschern, z. B. Baumgartner, Engler, Friedrich, Lautenschläger und Sieveking, Schiffner-Weidig, zum Teil angebahnt wurde.

Jede Quelle ist ein Individuum, von welchem alle die genannten Komponenten soviel als möglich zu erschließen sind; erst nach solchen mühsamen Arbeiten werden wir unter Berücksichtigung der geologischen und meteorologischen Verhältnisse des Gebietes einen verlässlichen Einblick in die Genesis und das Wesen der radioaktiven Quellen besitzen und dieselben entsprechend schützen, eventuell auch verbessern können.

Die radioaktiven Minerale sind meist in demselben Gesteine ungleich verteilt, und diese sind im verschiedenen Maße aufgeschlossen (zertrümmert), weshalb verschieden starke Quellen nahe beisammen sein können.

Der zweite Teil der Bildung radioaktiver Quellen ist das Wasser. Je mehr und je inniger dasselbe mit den radioaktiven Mineralien in Berührung kommt, um so mehr Aktivität kann es aufnehmen; dies gilt, wie erwähnt, von den feinen Einsprengungen. So ist auch der früher

*) Tschermaks Min.-petr. Mitteilungen, 13:1, 1892.

erwähnte scheinbare Widerspruch, daß im sächsischen Erzgebirge neben den pecherreichsten Gängen schwach aktive Quellen auftreten, erklärlich. Auch die von Engler zuerst aufgestellte und von mir durch einige Belege unterstützte Anschauung, daß sich das Wasser zunächst dem Tage mit Radioaktivität bereichert, wird damit zu erklären sein, daß nahe der Oberfläche das Gestein viel mehr zerklüftet, ja, wie im erwähnten Steinbruch bei Hilbersdorf (Sachsen) zerfallen oder ganz verwittert ist, somit ein inniger Kontakt des Wassers mit den Mineralien stattfindet. Es ist jedoch damit nicht ausgeschlossen, daß sich hochaktive Quellen in der Tiefe bilden können, wenn die beiden Bedingungen, radioaktive Minerale und innige Durchdringung derselben mit Wasser, z. B. bei Verwerfungszerrüttungen, vorhanden sind. Diese tiefgründigen Quellen, z. B. Gastein, besitzen höhere Temperatur, falls kein Tagwasser in der Nähe des Austrittes in größerer Menge zusitzt. Für einen juvenilen Ursprung der Radioaktivität der Quellen liegt jedoch weder ein Beweis, noch eine Nötigung zu einer solchen Annahme vor, um so weniger, als ja die Radioaktivität schon vom Wasser bei seinem Eintritt in die Erde aus der Schutt- und Verwitterungskruste mitgebracht werden kann.

Die Tatsache, daß die Quellen in den poröseren Tuffen der kompakten Eruptivgesteine wiederholt stark aktiv gefunden wurden, während sie im dazugehörenden festen Gestein schwach sind, läßt sich ebenfalls mit der innigeren Durchwässerung der Tuffe erklären. Die von Friedrich in Oberschlehme festgestellte Tatsache, daß die Aktivität der Wasser im Marx-Schlemma-Stollen im festen Granit nur schwach ist, jedoch mit der Zunahme der Zerklüftung, welche bei der Annäherung zum Kontakt des Granits zum Phyllit und in drusigen Gängen größer wird, steigt, ist z. T. ebenfalls auf den größeren Kontakt des Wassers mit den radioaktiven Mineralien zu beziehen.

Die Radioaktivität einer Quelle kann auch aus einem anderen, tieferen Gestein als jenem, welches beim Quellmund ansteht, stammen, was nur auf Grund der Untersuchung aller hydrogeologischen Verhältnisse entschieden werden kann.

Auch gewisse scheinbare Widersprüche, welche bei den Uranerze führenden Gängen des sächsischen Erzgebirge beobachtet wurden, finden nicht bloß in der Verteilung der Erze, sondern auch in der Natur der Gangausfüllung ihre Erklärung; ist letztere drusig oder irgendwie zerklüftet, so kann das Wasser den ganzen Gang durchdringen und ihn radioaktiv ausgiebig extrahieren, während bei einer geschlossenen Gangausfüllung nur ein zufälliger Uranerzanbruch mit dem Wasser in geringe

Berührung kommt. Das Uranpecherz ist im Gange gewöhnlich ganz unregelmäßig verteilt, so daß dann das Wasser zu gewissen Zeiten gar keinen Uranerzanbruch bespülen kann, der Gang somit kein, bzw. nur schwach aktives Wasser trotz versteckter, vielleicht reicher Uranführung gibt.

Da die Emanation als Gas leicht verflüchtigt, so muß die Wasserprobe aus der Quelle, d. h. aus dem Ursprung genommen werden, insbesondere, wenn es sich um wissenschaftliche, vergleichende Versuche handelt. Ist das Wasser in einem Schacht (Brunnen) gefaßt, so wird bei sinkendem Spiegelstand die Emanation leichter entweichen, die Luft wird mehr, das Wasser weniger radioaktiv, wie dies auch Dienert und Bouquet*) in den Quellen von Riviére nachwies. Ähnlich wirkt der Luftdruck. Diese beiden Einflüsse sind mitbedingend, daß das Maß der Radioaktivität einer Quelle schwankt.

Die Radiumemanation zerfällt leicht in die Edelgase, besonders Helium und Argon.

Häufig treten an einer Stelle mehrere Quelladern zusammen auf; man wird bemüht sein, jede zu isolieren und ihre Aktivität zu messen. Die Kluft, aus welcher die aktivste austritt, ist zu verfolgen, wodurch eine höher aktive Quelle erschlossen werden kann. Ebenso sind die Sinterbildungen auf ihre Radioaktivität zu untersuchen und die Klüfte mit den aktivsten Ablagerungen vorerst zu beachten.

Literatur.

C. Engler: Festschrift Naturwissenschaftlicher Verein Karlsruhe 1906. Radium in Biologie und Heilkunde 2, 123, 1913. Engler u. H. Sieveking: Chemiker-Zeitung 1907 No. 66. Radium in Biologie und Heilkunde 1, 277, 1912. H. Sieveking u. H. Lautenschläger: Radium in Biologie und Heilkunde 2, 65, 1912. E. Wedekind: Mitteilung Philomat. Gesellschaft Elsaß-Lothringen 4, 733, 1912. Knett: Wiener Sitzungsber. Akademie der Wissenschaft. 113, 11a, 753, 1904. Mache: Wiener Bericht 113, 11a, 1904. Mache u. St. Meyer: Ebenso 114, 11a, 355, 545, 1905; I. Cong. internationale Étude Radiologie, Liège 1905. F. Henrich: Zeitschrift für angewandte Chemie 20, 49, 1907, 26, 289, 1913. Zeitschrift für anorganische Chemie 65, 117, 1909. C. Doelter: Über die Radioaktivität der Minerale in Miner. Taschenbuch der Wiener mineralogischen Gesellschaft 1911. C. Schiffner, Weidig und R. Friedrich: Radioaktive Wässer in Sachsen. 4 Teile. Freiberg 1908—1911. Gockel: Jahrbuch für Radioaktivität und Elektro. 7, 487. M. Bamberger: Monatshefte für Chemie, Wien 29, 317, 1131, 1141, 1908. M. Bamberger u. K. Krüse: Ebenso 31, 221, 1910; 32, 797, 1911. Dieselben: Sitzb. Akademie d. Wissenschaft., Wien 121, 11a, 2. Band, 1763, 1912. Elster u. Geitel: Physiologische Zeitschrift 6, 67, 1905. W. Petraschek: Verhandlungen der k. k. geolog. Reichsanstalt Wien, 1908, 364. In diesem eingehenden Referat ist die ältere einschlägige Literatur zusammengefaßt, weshalb hierauf besonders verwiesen wird.

*) Compt. rend. 155, 894, 1905.