

wurden häufiger angegeben. Nur in einigen wenigen Fällen, bei besonderer persönlicher Empfindlichkeit, kam es zu toxischen universellen Hautausschlägen mit Allgemeinsymptomen. Todesfälle wurden bei gewerblicher Verarbeitung nie beobachtet.

Die nitrierten *Naphthaline* erwiesen sich als gewerblich-harmlose Substanzen, in einigen wenigen Fällen wurden Hornhautgeschwüre bekannt infolge Einwirkung der Dämpfe; hingegen zeigte sich das *Trinitroanisol* als ein äußerst unangenehmer Körper, welcher schwere toxische Hautausschläge mit Schwellung der Haut und der Lymphdrüsen, Schleimhautreizungen an Augen, Mund und Rachen, Kopfschmerzen, Appetitstörungen, zum Teil sogar entzündliche Veränderungen in den Lungen und Nieren verursachte. Natürlich war auch hier die persönliche Disposition unverkennbar, doch blieb nur ein Bruchteil der Arbeiter ganz verschont.

Die *Amidokörper* des Benzols rufen ebenfalls schwere Schädigungen des Blutes (Methämoglobinbildung mit Cyanose und Zerstörung der roten Blutzellen) und nervöse Schädigungen hervor. Beim akuten *Anilismus* finden sich also neben der Blausucht Mattigkeit, Schwindelgefühl, Taumeln, schwerfällige Sprache; Erregung mit Schwatzhaftigkeit, Lustigkeit und Unorientiertheit, Appetitmangel, starke Pulsspannung und Beschleunigung. Bei schweren Fällen tritt Atemnot, Bewußtlosigkeit, Erbrechen, Blutbahn auf; der Tod erfolgt im Koma oder nach Krämpfen. Bei der chronischen Vergiftung finden sich Appetitsstörungen, Erbrechen und Aufstoßen, Abgeschlagenheit und Kopfschmerz, Schlaflosigkeit, Nerven- und Muskelschmerzen, Blutarmut und ähnliches, zum Teil sogar entzündliche Veränderungen in den Lungen und Nieren. Natürlich war auch hier die persönliche Disposition unverkennbar, doch blieb nur ein Bruchteil der Arbeiter ganz verschont. Ein charakteristisches Symptom scheint wohl die Steigerung des Blutdruckes in Verbindung mit einer Pulsverlangsamung zu sein.

Eine eigenartige Erscheinung bilden hier bekanntlich die *Bla-sentumoren*, welche besonders bei den mit Anilin und Benzidin (Naphthylamin, Anisidin usw.) beschäftigten nach einer mehrjährigen Arbeitszeit auftreten. Die Erkrankung setzt ein mit Störungen bei der Harnentleerung (Disurie, Blutharnen usw.); bei der cystoskopischen Untersuchung finden sich teils gutartige Zottengeschwülste verschiedener Größe, teils — in fortgeschrittenen Fällen — bösartige Tumoren (Krebs, Sarkom). Bei den genannten Arbeitern, welche Jahre hindurch Anilindämpfe — wenn auch in kleinsten Mengen — einatmen müssen, kommen trotz vielfacher Schutzmaßnahmen fortgesetzt einzelne Fälle zur Beobachtung. Eine 4 wöchentliche cystoskopische Untersuchung der Gefährdeten sucht die beginnenden Erkrankungen festzustellen; diese Arbeiter werden natürlich sogleich aus den genannten Betriebsabteilungen entfernt.

Soviel über einige Eigenbeobachtungen aus den letzten Jahren. Natürlich wäre aus der Fülle des Materials noch manches Interessante zu berichten, insbesondere gäbe die technische und individuelle Prophylaxe noch zahlreiche gelöste und ungelöste Probleme ab. Die Rücksicht auf die knappe Zeit verbietet dies jedoch. Die wichtigsten Gesichtspunkte für die *Prophylaxe* ergeben sich wohl aus dem Gesagten: Vervollkommnung der betriebs- und gesundheitstechnischen Einrichtungen, fortgesetzte hygienische Überwachung, Arbeiterauslese und dergleichen mehr. Für „Erste Hilfe“ sind entsprechende Vorbereitungen zu treffen; bei zahlreichen Vergiftungen spielt die Sauerstofftherapie eine unentbehrliche Rolle, insbesondere soweit es sich um Schädigung der tieferen Luftwege, des Herzens und des Blutes handelt, evtl. in Verbindung mit Aderlaß und Kochsalzinfusion oder Klysmen.

Meine flüchtigen Ausführungen dürften Ihnen wohl die Überzeugung gebracht haben, daß die moderne Gewerbehygiene der Frage der gewerblichen Vergiftungen — ihrer großen praktischen Bedeutung entsprechend — ein besonderes Augenmerk zuwenden. Manche Fragen der Toxikologie und der Prophylaxe sind allerdings noch ungelöst; hier können Sie, meine Herren, als die Männer der Praxis zweifellos mit zur Klärung beitragen; in diesem Sinne hätte ich Sie herzlichst um Ihre gütige Mitwirkung oder um gelegentliche Bekanntgabe Ihrer Beobachtungen und Erfahrungen gebeten. Eine dringliche Forderung muß aber in absehbarer Zeit noch erfüllt werden, das ist die Einführung oder Ausgestaltung gewerbehygienischer Vorlesungen an den Hochschulen, und zwar nicht durch reine Theoretiker, sondern durch Fachleute, die mit der Praxis in engster Fühlung stehen. Hoffen wir, daß die nächste Zeit auch diese Forderung der Erfüllung näher bringt, zur Förderung der Wissenschaft und zum Wohle aller arbeitenden Volksgenossen.

[A. 154.]

Über den Stand der Untersuchung der Wässer und Gesteine Bayerns auf Radioaktivität und über den Flußspat vom Wölsenberg.

Von Prof. Dr. F. HENRICH.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Würzburg.)

(Eingeg. 14.10. 1919.)

Hochverehrte Anwesende! Nachdem man zu Anfang des Jahrhunderts festgestellt hatte, daß die Radioaktivität eine in der Natur weit verbreitete Erscheinung ist¹⁾, fand man bald Naturgebilde von hoher Radioaktivität. In Joachimsthal in Böhmen zeigten Grubenwässer in den Uranpecherzgruben rund 2000 Macheeinheiten, und es entstand der Plan, diese Wässer für Heilzwecke gewinnbringend auszubeuten. Da man in dem benachbarten Sachsen Grund hatte, anzunehmen, daß ein Teil der stark radioaktiven Joachimsthaler Wässer aus sächsischem Gebiete stammen, so entstand hier eine Bewegung von solcher Heftigkeit, daß man sie treffend als Radiumieber bezeichnete²⁾. Die sächsische Regierung sah sich veranlaßt, einzuschreiten, und ernannte eine Kommission, welche diese Streitfrage prüfen und möglichst alle Quellen, Gesteine und Mineralien des Landes auf Radioaktivität untersuchen sollte. Dadurch konnte die Bevölkerung sachgemäß beraten und wilder Spekulation vorgebeugt werden. Diese Kommission hat sich vortrefflich bewährt³⁾, und nach ihrem Vorbild haben bald auch andere Staaten wie Baden, Elsaß-Lothringen analoge Institutionen eingesetzt. Bayern besitzt seit 1914 eine solche Kommission, und ich möchte mir erlauben, Ihnen aus meinem Arbeitsgebiet, das die fränkische Schweiz, das Fichtelgebirge und die Oberpfalz umfaßt, einiges Vorläufige zu berichten. Ich wurde bei diesen Untersuchungen durch Mittel unterstützt, die die Bayrische Akademie der Wissenschaften in München gewährt hat.

Um ein Bild von der Verteilung der Radioaktivität im Lande zu erhalten, sollen nicht einige ausgewählte, sondern möglichst alle Quellen, Gesteine und Mineralien des Landes auf Radioaktivität untersucht werden. Auf einer solchen wissenschaftlichen Grundlage lassen sich dann eventuell auftauchende praktische Fragen umfassender erledigen. Die Gesamtuntersuchung dürfte sich naturgemäß noch Jahre lang hinziehen.

A p p a r a t u r. Für die Untersuchung des Wassers auf Radioaktivität wählten wir das Fontaktoskop von Engler und Sieveking. Einerseits hatte ich damit bei meinen Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen recht gute Erfahrungen gemacht⁴⁾, und andererseits werden auch in Sachsen, Baden u. a. O. die Untersuchungen mit diesem Instrument ausgeführt. Der Apparaturfehler dürfte so am wenigsten in das Gewicht fallen.

Bei besonders interessanten Quellen sollen völlig exakte Messungen mit dem Präzisionsfontaktoskop von Engler und Sieveking oder mit dem Fontaktometer von Stefan Meyer und Schweißler gemacht werden.

Feste Substanzen prüfe ich mit dem Apparat, den Engler und Sieveking für diesen Zweck angegeben haben, und gebe, wo nötig, die Aktivität der fein gepulverten, in möglichst dünner Schicht ausgebreiteten Substanzen in g für je 1 qcm. Uranminerale dagegen wurden nach zum Teil neuen Methoden genau analysiert und ihr Radiumgehalt dadurch bestimmt, daß man eine bestimmte Gewichtsmenge löste, die Lösung eingeschmolzen etwa einen Monat stehen ließ und dann die entwickelte, im Gleichgewicht befindliche Radiumemanation auskochte, über heißem Wasser auffing und in ein Emanationselektroskop überführte. Dort wurde der Sättigungsstrom nach drei Stunden gemessen, wo die Emanation im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten war, und die Aktivität der Zerfallsprodukte abgezogen. Die Elektrometremessungen führte ich meist selbst aus.

Die Berechnung der Aktivität geschah nach den Normen, die C. Engler, Sieveking und König ausgearbeitet haben⁵⁾. Sie wurde stets auf die Emanation in 1 l Wasser

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 13, 393 [1903].

²⁾ Vgl. C. Schiffner, Radium in Biologie und Heilkunde 2, 193 fl.

³⁾ Siehe „Radioaktive Wässer in Sachsen“ Teil I von C. Schiffner; Teil II von C. Schiffner und M. Weidig; Teil III von C. Schiffner, M. Weidig und R. Friedrich.

⁴⁾ F. Henrich und F. Glaser, Diese Zeitschr. 25, 16 [1912].

⁵⁾ Chem.-Ztg. 38, 453 [1919].

bezogen. Diese Menge Emanation wird durch Schütteln mit Luft bis auf den kleinen Rest, der im Wasser gelöst bleibt, in einen Raum von 101 verteilt, wo er die Luft ionisiert, und nun der Sättigungsstrom gemessen und in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt, nachdem Korrekturen für die im Wasser gelöst gebliebene Emanation, die Absorption der Strahlung der Emanation durch die Gefäßwände (sog. D u a n e s c h e Korrektur) angebracht werden. Dieser mit 1000 multiplizierte Betrag gibt die Aktivität in Macheeinheiten (ME) an. Sie werden dann noch durch tabellarische Umrechnung auf die von Engler, Sieveking und König vorgeschlagene Normalzeit von zwei Minuten bezogen⁶⁾. Will man das Resultat in Curie ausdrücken, so ist zu berücksichtigen, daß 1 Curie = $2,75 \times 10^6$ elektrostatische Einheiten = 0,59 emm Emanation ($0^{\circ}760$ mm) sind, wobei natürlich die Multiplikation mit 1000 unterbleibt. Danach ist die Umrechnung leicht zu bewerkstelligen.

Was nun die Organiastion anbetrifft, so möchte ich darüber folgendes bemerken. In trockener Jahreszeit begab ich mich in Begleitung eines Assistenten in die Gebiete. Der Assistent trug bei den Exkursionen je zwei Fontaktoskopkannen mit Zubehör von solcher Metallblechdicke, daß sie durch Stöße nicht leicht Beulen erhalten können, im Rucksack. Das empfindliche Elektroskop trug ich und machte auch die entscheidenden Ablesungen. Meist gingen wir von zentral gelegenen Orten eines Gebietes aus. Wir setzten uns auf Grund behördlicher Ausweise mit dem Bürgermeister oder Ortsvorstand in Verbindung, der uns in unbewaldeten Gegenden den Fluraufschär oder einen anderen Führer mitgab, der die Quellen kannte. Wo es möglich war, wurde dabei der Flurplan zu Rate gezogen. In waldigen und gebirgigen Gegenden begleitete uns meist ein gut orientierter Forstaufschaer oder Waldarbeiter.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Quellen stets bis an den Ursprung verfolgt und das Wasser da entnommen, wo es der Erde entquoll. Man kann — wenn nicht ganz zweifelsfreie Fälle vorliegen — hierbei nicht kritisch genug vorgehen.

Nicht mindere Sorgfalt wurde auf die Entnahmen des Wassers verwendet und dafür gesorgt, daß beim Einfüllen in das Meßgefäß möglichst keine Emanation verloren ging. Am leichtesten ist das möglich, wenn die Quelle in ein Bassin von genügender Tiefe mündet. Hier muß dann die Stelle, wo das Wasser einquillt, noch besonders festgestellt werden. In ungünstigeren Fällen gruben wir vor dem Quellenursprung ein kleines Bassin oder staute das Wasser durch Rasenstücke, Steine und Lehm. In solchen Fällen kam die Entnahme naturgemäß erst in einiger Zeit stattfinden.

Zur Protokollierung der Quellen wurde, wenn möglich, die Lage (Nr.) auf dem Flurplan angegeben, doch war das meist ohne ungewöhnlichen Zeitverlust nicht durchführbar. Wo die Quelle einen offiziellen Namen hatte, wurde dieser selbstverständlich angegeben und ebenso natürlich der Name im Volksmund samt dem Flur- oder Waldbezirk. In schwierigen Fällen wurde die Quelle so genau als möglich beschrieben, so daß jede wieder auffindbar sein dürfte.

Bei der Quelle selbst wurde, wenn nötig, angegeben, ob sie offen oder gedeckt, aufquellend oder abfließend ist, ob sie das ganze Jahr fließt, von Regenwasser stark und bald beeinflußt wird usw. Auch die Temperatur und die Wetterlage wurden berücksichtigt.

Was die geologische Lage der Quellen anbetrifft, so wurden die Angaben der geologischen Karte womöglich durch die Untersuchung der anstehenden Gesteine kontrolliert. Im allgemeinen kamen bisher nur einfache Verhältnisse in Betracht.

Die Gesteine und Mineralien wurden möglichst an Ort und Stelle entnommen und erst nach einiger Zeit in der oben angegebenen Weise untersucht.

Die bisherigen Untersuchungen umfassen nur Teile meiner Arbeitsgebiete. Sie sind in der Hauptsache als Vorstöße und Stichproben anzusehen.

Fränkische Schweiz.

In einem Kalkgebirge, wie es die fränkische Schweiz darstellt, war nach den bisherigen Erfahrungen wenig Aktivität zu erwarten, und es wurde bisher auch nur wenig Aktivität gefunden. Man kann die Quellen der fränkischen Schweiz auf vier Wasserhorizonte zurückführen. Es sind das Tonseichten in den Gliederungen der Juraformation, die wasserundurchlässig sind, und auf denen das darüber sich sammelnde Wasser abfließt, um an geeigneten Stellen als Quellen zutage zu treten. Der unterste Wasserhorizont setzt auf der obersten Schicht des Keuper, dem Rhät auf und stellt die Verbindung mit der

untersten Schicht des schwarzen Jura her. Der zweite Wasserhorizont (über Opalinuston) steckt zwischen dem schwarzen und dem braunen Jura, der dritte Wasserhorizont (über Ornathenton) verbindet den braunen mit dem weißen Jura, der vierte Wasserhorizont ist entstanden durch die Ausbreitung mergeliger also wasserhaltender Lagen zwischen den reinen Kalken des weißen Jura. Soweit es sich bisher genau feststellen ließ, unterscheiden sich die Quellen des ersten Wasserhorizontes durch eine erheblich höhere Aktivität von denen der übrigen Wasserhorizonte. Hier wurden Aktivitäten von 4—8 Macheeinheiten gemessen. Im zweiten und dritten Horizont schwanken die Werte um 2 Macheeinheiten, während sie im vierten meist erheblich weniger als 2 Macheeinheiten haben.

Quellen in und um Wiesenthau.

Quelle im Keller der Wirtschaft Dorsch,	aus einem Riß im Rhätsandstein fließend, T. = 9°	5,2 ME.
Sog. Kumpfenbrunnen unten im Dorf aus einem Holzrohr in den Bach fließend, T. = 10°	4,1 ME.	
Sog. Höllerer-Brunnen, Quelle in einem nahen Erlenschlag aufquellend. Zur Entnahme wurde das Wasser gestaut, T. = 10,2°	7,9 ME.	
Sog. Gudenbrunnen im tiefgelegenen hinteren Teil des Dorfes aus einem Holzrohr fließend, T. = 11,5° . .	4,6 ME.	
Sog. Steinbrunnen, an der Straße nach Kirchernbach abfließend. Das Wasser war nicht sachgemäß zu entnehmen, T. = 10°	2,1 ME.	
Obere Brunnenstube des Brunnens von Wiesenthau auf der Schleifhausener Flur oberhalb des Dorfes. Läuft Sammelwasser sein, T. = 12°	1 ME.	
Brunnen in Wiesenthau, der aus der genannten Brunnenstube gespeist wird, T. = 12,5°	0,5 ME.	

Brunnen und Quellen in und um Ebermannstadt.

Wasser der Wiesent bei Ebermannstadt, Regentag	T. = 14,4°	0,1 ME.
	schöner Tag T. = 12°	0,2 ME.
1. Quelle auf dem Hasenberg (nie versiegend),	T. = 9,2° (16./5. T. = 16°)	2 ME.
(25./9. T. = 17°)		2,1 ME.
2. Quelle auf dem Hasenberg, etwa 150 m südlich der vorigen T. = 9° (16./8. 1916)	2,1 ME.	
(25./9. 1917)	1,6 ME.	
3. Quelle auf dem Hasenberg, T. = 9°	0,7 ME.	
4. Quelle auf dem Hasenberg, T. = 9,5°	0,5 ME.	
Quelle im Stiwar-Holz, T. = 9°	0,4 ME.	
Quelle vom Götzenhill (Breitenbacher Gebiet) tief im Gebüsch, T. = 9°	0,8 ME.	
Quelle nahe Breitenbach bei Ebermannstadt, T. = 8°	1,5 ME.	
Marktbrunnen von Ebermannstadt, der von der vorigen Quelle gespeist wird, T. = 12,5° . . .	1,2 ME.	

Quellen gegenüber von Ebermannstadt.

Kannendorfer Brunnen, auch Brunnen im Ramsterthal genannt, davor kleiner Weiher, T. = 8°	0,7 ME.
Sog. Wasserfallquelle. Kommt direkt aus Malm und geht sofort als Wasserfall zu Tal. Das Wasser war nicht sachgemäß zu entnehmen, T. = 9°	0,3 ME.
Sog. Lochwiesenquelle im Wald, wasserarm und ungünstig für die Entnahme. Kommt aus Malm, T. = 8,8°	0,9 ME.
Quelle im Röhrlig, kommt aus Malm, T. = 8°	1,3 ME.
Quelle in Erlach Nr. 1, wenig östlich der Kapelle, beim Birnbaum an der Bank, T. = 9°	1,1 ME.
Quelle in Erlach Nr. 2, etwas westlich der Kapelle, in altem Betonkasten gefaßt, T. = 9°	0,8 ME.
Quelle am Weg zur Pfarrwiese, nahe dem Steilanstieg, T. = 10,2°	1,3 ME.
Quelle in der Pfarrwiese, etwas unter der vorigen, T. = 12°	3 ME.
Muschelquelle in Streitberg, T. = 8,8° (1916)	0,4 ME.
(1917)	0,43 ME.

Wässer in Leinleiterthal und näherer Umgebung.

Von Ebermannstadt aufsteigend, Wasser der Leinleiter vor ihrer Einmündung in die Wiesent, T. = 11,5°	0,08 ME.
--	----------

⁶⁾ L. e. und Henrich, Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe, S. 95.

Gemeindebrunnen von Veitsbronn in gemauertem und gedecktem Bassin oberhalb des Bürgermeisterhauses, T. = 10°	1,2 ME.
Quellen im Weiher oberhalb der Schuhmühle bei Veitsbronn, nahe dem Wasserhaus Siegritz. Starke Quelle, die Steinchen aufsprudelt, T. = 9°	0,7 ME.
Quelle am Wege links von Veitsbronn nach Leidinghof (5—10 Minuten von Veitsbronn), T. = 9°	0,9 ME.
Sog. Leidinghofer Brunnen oberhalb Veitsbronn, kommt aus Malm,	0,8 ME.
Wasser der Leinleiter bei Heiligenstadt	0,13 ME.
Quelle Flurplan Nr. 145 bei Heiligenstadt im Drainendorfer Flurbereich, links am Weg, T. = 10°	1,8 ME.
Quelle im Flurplan Nr. 372 (Besitzer Odd), T. = 9°	1 ME.
Quelle im Keller des Hauses Nr. 42 in Heiligenstadt, Besitzer Reinhart, T. = 9,5°	0,7 ME.
Quelle im Keller des Hauses Nr. 18 in Heiligenstadt rechts der Leinleiter (Besitzer Hofmann), starke Quelle, T. = 9,5°	1,2 ME.
Quelle im Flurplan Nr. 362 auf der Wiese wenig unterhalb des Hauptwegs, T. = 10°	0,8 ME.
Quelle der Wasserleitung von Heiligenstadt, Flurplan Nr. 155, Flurbereich Tölz rechts der Leinleiter in gemauertem Bassin	1,6 ME.
Kleine Quelle bei Heiligenstadt nahe dem Judenweg am Volletsbach, T. = 9,3°	1,3 ME.
Quelle im Volletsbach nahe der Neumühle, T. = 8,5°	1,4 ME.
Quelle im Weiher der Neumühle bei Heiligenstadt (treibt die Mühle), T. = 9°	1,1 ME.
Quelle im Keller der Neumühle, T. = 9°	0,7 ME.
Quelle des Bürgermeisters in Brunn, großer hochgelegener Brunnen, sehr tief, T. = 11°	0,8 ME.
Brunnen von Johann Igel in Brunn, nie versiegend, aber vom Regen beeinflußt, T. = 9,5°	1,3 ME.
Quelle im Brunnenhaus in Burggrub (neben dem Bach), T. = 9°	1 ME.
Sog. Eckenquelle nahe der Heroldsmühle ⁷⁾ , links in die Leinleiter einmündend, T. = 8,7°	0,6 ME.
Oberste große Leinleiterquelle, T. = 9°	0,4 ME.
Gemeindebrunnen in Hohenpöhl	1,2 ME.
Brunnen des Ökonomen Gege in Hohenpöhl, T. = 10°	1,3 ME.
Ortsbrunnen in Huppendorf (im Brunnenhaus). Starke, nie versiegende Quelle; oberhalb Malm anstehend, T. = 8,5°	0,8 ME.
Ortsbrunnen in Kötzenhof. Starke, Steinchen aufsprudelnde Quelle, T. = 8,5°	0,5 ME.
Brunnen am Bühl bei Kötzenhof (3 Min. entfernt), T. = 8,5°	1,6 ME.
Aufseßquelle in Königsfeld (in Steinhaus gefäßt), T. = 8,5°	1 ME.

Trotz der schwachen Aktivitäten kann die Untersuchung der Wässer mit dem Fontaktoskop von praktischer Bedeutung sein und ist es schon gewesen. Die obersten Schichten des fränkischen Jura sind oft karstartig zerklüftet⁸⁾, so daß die abfließenden Wässer an meist unbekannte Stellen verschwinden. Es ist vielfach von Wert, zu wissen, welche Wässer zusammenhängen, und hier hat die Radioaktivität in den Fällen Antwort geben können, wo das vermeintlich abgeflossene Wasser eine höhere Aktivität besaß als das Ursprungswasser.

Von den Gesteinen und Schichten der fränkischen Schweiz wurde bisher eine größere Anzahl (63) untersucht und entweder als völlig inaktiv oder als so schwach aktiv befunden, daß die Resultate in die Fehlergrenzen fallen.

Erheblich stärkere Radioaktivität als im Kalkgebirge der fränkischen Schweiz konnte man im Granitgebiet des Fichtelgebirges erwarten. Denn mit einer weit nach Süden vorgeschobenen Spitze greift das sächsische Vogtland in das Granitgebiet

⁷⁾ Herr Mühlenbesitzer Puff danke ich für seine freundliche Förderung.

⁸⁾ Vgl. u. a. Lloth. Reuter, Internat. Z. f. Wasser-Ver- sorgung III, 4 [1916].

des Fichtelgebirges über und stellt eine Verbindung mit dem deutschen Lande her, in dem bisher am meisten Radioaktivität gefunden wurde.

Im Fichtelgebirge hat Herr Professor Dr. Günther in Kulmbach bereits wichtige Vorarbeiten geleistet. Er hat in seiner Doktor-dissertation dort eine ganze Reihe von Wässern, Gesteinen und Mineralien auf Radioaktivität hin untersucht und bedeutende Werte festgestellt⁹⁾.

Von dem Grundsätze ausgehend, möglichst alle Quellen auf Radioaktivität zu untersuchen, habe ich bisher in und um Wunsiedel, den Epprechtstein und Fichtelberg eine Reihe von Quellen und Gesteinen untersucht. Dabei fand ich nur 14 Brunnen unter 10 Macheeinheiten, die meisten zwischen 10 und 100 Macheeinheiten und 4 über 100 Macheeinheiten.

Das bisher stärkste radioaktive Wasser wurde schon von Günther im großen Steinbruch der Aktiengesellschaft des Steinbruchkomplexes „Fuchsbau“ bei Leupoldsdorf nahe Wunsiedel aufgefunden. Es tritt dort in einem kleinen, natürlichen, oben offenen Granitbassin zutage. Günther maß 1911 294,4, 291,5 und 256,4 Macheeinheiten. Ich habe 1917 250 und 1918 zu sehr trockener Jahreszeit 307 Mache-Einheiten gemessen, zu Zeiten, wo in den Steinbrüchen nicht gearbeitet wurde. In unmittelbarer Nähe dieser Quelle sieht man Uranglimmer im Granit. Die schon von Günther aufgenommene Abklingungskurve des aktiven Niederschlags stimmt auf Radiumemanation. Ich habe eine ganze Anzahl von Granitproben in diesem Steinbruch gesammelt und sie nach einjährigem Liegen fein gepulvert im Elektroskop auf Radioaktivität geprüft. Bis auf wenige waren sie völlig inaktiv, und aus den wenigen aktiven konnte durch verdünnte Säure die Aktivität ausgezogen werden; die Auszüge gaben nach dem Einengen die Uranreaktion.

Diese Beobachtung, daß relativ wenige Granite radioaktiv sind, und diese Radioaktivität durch Säure extrahieren lassen, habe ich noch öfters gemacht. Sie beweist, wie das im Grunde ja zu erwarten war, daß beigemengte Uranminerale die Ursache der Aktivität sind.

Von den Quellen des Fichtelgebirges lenkte eine bald meine Aufmerksamkeit in besonderem Maße auf sich, nicht wegen hoher Aktivität des Wassers (die wurde einmal zu 27, ein anderes Mal zu 29 Macheeinheiten gemessen), sondern deshalb, weil sie selbsttätig Gas entwickelte. Das war die sogenannte „Glaswiesenquelle“ in der Forstabteilung „Betzelschacht A“ nahe bei Leupoldsdorf. Die Quelle entspringt am Waldesrande einer Wiese, die Glaswiese genannt wird, in einem kleinen Weiher mit kiesigem und felsigem Boden, der am Rande stark mit algenartigen Pflanzen bewachsen ist. Die Temperatur des Wassers war 1917 und 1918 8°. An verschiedenen Stellen des Weiher stiegen von Zeit zu Zeit (nicht ununterbrochen) Gasblasen in größeren oder kleineren Mengen von selbst auf. Stößt man einen Stock in den Kiesboden der Quelle, so steigen ebenfalls reichliche Mengen von Gasblasen empor. Von meinen Erfahrungen bei den Wiesbadener Thermalquellen her war dies Gas von großem Interesse für mich, und ich war neugierig danach, ob es radioaktiv ist, und welche chemische Zusammensetzung es hat. Ich rüstete darum im Herbst 1918 eine kleine Expedition aus, um die Untersuchungen an der Quelle selbst auszuführen.

Die Aufsammlung des Gases geschah zuerst in der von mir in Wiesbaden angewandten Weise, da ich aber so aus Mangel an Stützpunkten nur an einer Stelle Gas entnehmen konnte, so half ich mir, um an die anderen Stellen zu kommen, in folgender Weise. Ich band den Trichter, der durch Glasrohr und Schlauch mit der von mir beschriebenen azotometerartigen Gaspumpe¹⁰⁾ in Verbindung stand, an eine genügend lange Stange und handhabte ihn angelartig, wobei durch ein Gegengewicht dafür gesorgt wurde, daß man ihn auch einige Zeit an einem Punkte halten konnte. Als das Gas im Kies benötigt wurde, wühlte ein Begleiter den Boden der Quelle unter dem Trichter mit einer Stange auf. Das Gas wurde dann durch die Gaspumpe, oder auch durch eine Buntebürette aus dem Trichter in passender Menge entnommen und teils analysiert, teils in die Fontaktoskop-

⁹⁾ Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge. Über die Radioaktivität der Stebener Mineralquellen. Von der K. Technischen Hochschule in München zur Erlangung der Würde eines Doktors genehmigte Dissertation vorgelegt von Hans Günther, K. Professor an der Realschule Kulmbach, 1914.

¹⁰⁾ Ber. 41, 4199 [1908] sowie Angew. Chem. 23, 444 f. [1910]; s. auch H. Günther, Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge, S. 93.

kanne eingelassen, teils auch in völlig evakuierte Glasröhren eingefüllt, die abgeschmolzen mit in das Laboratorium genommen wurden.

Da in der Glaswiese moorbildende Pflanzen wachsen, dachte ich, Kohlensäure und vielleicht auch Methan neben anderen meist vorhandenen Gasen zu finden. Zwei von mir selbst an der Quelle, unmittelbar nach der Entnahme ausgeführte Analysen ergaben aber keine Kohlensäure (oder höchstens 0,2%), und eine Untersuchung im Laboratorium ergab auch kein Methan im Gas der Glaswiesenquelle. Das freiwillig aufsteigende Gas enthielt vielmehr 11,8 Volumprozent Sauerstoff und sonst „Unabsorbierbares“. Bei letzterem ist Radiumemanation beigemischt. Bei dem Gase von der einen Stelle wurden 42 ME., bei Gas, das nach dem Aufwühlen des Bodens aufgesammelt wurde, 55 ME. gemessen. Beide Arten, zusammen mit dem Edelgasgehalt untersucht zurzeit Herr cand. chem. Wakenhut.

Wie bei den Wiesbadener Thermalquellen beobachtete ich auch hier, daß die Gase, die verschiedenen Stellen des Quellenbodens entspringen, nicht völlig gleiche Zusammensetzung haben. Das durch Aufwühlen des Quellenbodens aufgefangene Gas hatte 12,8 Volumprozent Sauerstoff und 87,2 Volumprozent „Unabsorbierbares“, also 1% Sauerstoff mehr. Quellgase solcher Zusammensetzung sind bisher nur selten beobachtet, und es ist natürlich von großem Interesse zu erfahren, woher sie stammen. Um weiteres Untersuchungsmaterial zu erhalten, geht es mir seitdem, wie es Voltas so schön in seinem lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi beschreibt: ich steche in den Boden jeder Quelle, ja jedes stehenden Wassers ein und sehe, ob dabei Gasblasen aufsteigen. Das ist bisher nicht so oft der Fall gewesen, wie es der berühmte Italiener aus seinem Untersuchungsgebiet mitteilt, aber ich hoffe, doch bald ein umfangreicheres Material zu erhalten, das analysiert werden soll.

Was die Uranminerale anbetrifft, so habe ich bisher Kupferuranglimmer (Kupferuranit) und Kalkuranglimmer (Kalkuranit), die im Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf gesammelt wurden, neu nach eigenen Methoden analysiert und das Verhältnis von Uran zu Radium festgestellt. Es ergab sich:

für Kupferuranit:	für Kalkuranit:
CuO = 7,73	CaO = 5,92
UO ₃ = 57,03	UO ₃ = 59,71
P ₂ O ₅ = 14,50	P ₂ O ₅ = 14,30
SiO ₂ = 0,59	SiO ₂ = 1,50
Glühverlust = 20,30	Glühverlust = 18,17
100,16	99,60
$\frac{U}{Ra} = 3,32 \times 10^{-7}$.	

Was die Gesteine anbetrifft, so wurden bisher im Fichtelgebirge 24 Granitproben im Gebiete um Wunsiedel, Epprechtstein und Fichtelberg als inaktiv befunden. Einige Granite, in denen Uran-glimmerkristalle meist sichtbar waren, erwiesen sich als schwach radioaktiv. Ihnen konnte die Radioaktivität durch Ausziehen mit Säure wie mitgeteilt entzogen werden. Außerdem wurden noch folgende Minerale auf Aktivität geprüft und als inaktiv oder schwach aktiv befunden: Zinnstein aus Seifeablagerungen vom Seehaus, Titaneisen, (von Herrn Dr. W. Hoardt freundlichst überlassen) Aplit vom Fuchsbau, Turmalin vom Fuchsbau, Eisenglimmer von Fichtelberg - Neubau, Proterobas von Fichtelberg - Neubau, Apatit von Epprechtstein (schwach aktiv), Flußspat von Epprechtstein. Granitproben von der Luisenburg, vom Fuchsbau von Epprechtstein, Fichtelberg und vielen anderen Orten waren meist so gut wie inaktiv. Einige Granitproben vom Fuchsbau, bei denen man mit bloßem Auge Uranglimmer sehen konnte, waren natürlich aktiv. Ein Granit von Gefrees, bei dem man mit bloßem Auge keinen Uranglimmer sehen konnte, war schwach aktiv, doch konnte ihm die Aktivität durch Behandlung mit Säuren entzogen werden. Ähnlich ging es mit anderen schwach aktiven Granitproben.

(Fortsetzung folgt.)

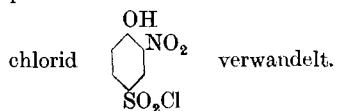
Über neue Ausgangsmaterialien zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe.

Von Dr. HEINR. BAMBERGER in Basel.

(Eingeg. 21./11. 1919.)

Seit der Erfindung der Diazonaphtholsulfosäuren durch Sandmeyer und seine Mitarbeiter sind wesentliche neue Zwischenprodukte für o-Oxyazofarbstoffe nicht mehr dargestellt worden.

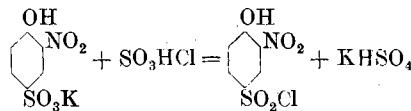
Bei der Suche nach neuen Ausgangsmaterialien für Chromfarbstoffe machte ich im Herbst 1914 im Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel die Beobachtung, daß sich o-Nitrophenol beim Auflösen in Schwefelsäurechlorhydrin in das Sulfo-



Die Tatsache, daß das Chlorid mit dem Ausgangsmaterial völlig übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigt, hätte mich beinahe den Befund übersehen lassen.

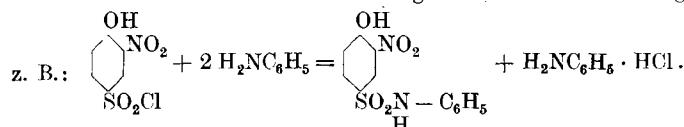
Der hohe Preis und der Mangel an Material nach Kriegsausbruch in der Schweiz veranlaßten mich, nach einem billigeren Verfahren zu suchen, welches ich in der Einwirkung von o-nitrophenolsulfosäuren auf Chlorsulfosäure fand.

Die quantitativ verlaufende Reaktion



wird in der Weise ausgeführt, daß man 1 Teil trockenes gepulvertes Kalisalz unter anfänglicher Kühlung und unter Rühren in 3 Teile Chlorsulfosäure einträgt, wo es sich rasch auflöst, und dann mehrere Stunden auf 25–30° hält. Durch Ausgießen auf Eis scheidet sich das o-Nitrophenol-p-sulfochlorid als körnig krystallinische Masse ab, die filtriert und gewaschen wird.

In analoger Weise erhält man aus o-nitro-o-kresolsulfosäurem Kalium das o-Nitro-o-kresol-p-sulfochlorid und aus dem o-nitrosalicylsulfosäurem Kalium mit etwa 4 Teilen Chlorsulfosäure und nachherigem Aufwärmen auf 50–60° das o-Nitrosalicylsulfochlorid (Schmelzpunkt 183–184°). Diese neuen Verbindungen setzen sich mit Aminen, Dianinen, Aminocarbonsäuren, Aminophenolen quantitativ um in die betreffenden Sulfarylde, wenn man sie mit 2 Molekülen des betreffenden Amins in einem Lösungsmittel in Reaktion bringt.



Auch mit Aminosulfosäuren und Aminophenolsulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe tritt unter geeigneten Bedingungen glatt die Bildung der Sulfamidverbindungen ein.

Durch Reduktion, zweckmäßig mit Schwefelnatrium, erhält man glatt neue o-Aminophenolderivate, die als wertvolle Ausgangsmaterialien für beizenfärrende Mon- und Disazofarbstoffe dienen, indem sie mit den üblichen Komponenten die ganze Farbskala von Gelb bis Blauviolett ergeben.

Die Farbstoffe sind teilweise zur Darstellung von Metallverbindungen (Cu, Cr) geeignet; besonders die Abkömmlinge der Amido-salicylsulfarylde bilden sämtlich solche metallhaltige Farbstoffe.

Von der Zahl nach fast unabsehbar möglichen Derivaten und Kombinationen ist eine kleine Reihe in den Schweizer Patenten Nr. 81 249 bis 81 256 und in den französischen Patenten Nr. 488 792 und Nr. 490 177 (1918) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, der ich bis zu meiner Einberufung angehörte, aufgeführt. Ob der nachträglich aufgefundene Weg zur Darstellung der o-Nitrophenolsulfonylde über o-Nitrochlorbenzolsulfochlorid, der in den Schweizer Patenten — soweit mir bis jetzt die Einsicht möglich war — als Darstellungsmethode angegeben ist, glatt verläuft und billiger ist als mein Originalverfahren, kann ich zurzeit nicht entscheiden.

Der Zweck dieser Veröffentlichung ist, mein geistiges Urheberrecht auf diese Erfindungen festzustellen, weil leider die europäischen Patentgesetze auch heute noch dem Erfinder diesen Schutz versagen.

[190.]