

330. F. Henrich: Über ein neues Mineral, das seltene Erden als Hauptbestandteil enthält¹⁾. (Unter Mitwirkung von G. Hiller.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1922.)

Vor einiger Zeit habe ich a. a. O. eine kurze Mitteilung über ein in Bayern aufgefundenes neues Mineral gemacht²⁾. In der Nähe von Amberg war früher Wavellit (wasserhaltiges Aluminiumphosphat) aufgefunden worden. Als Hr. Dr. Laubmann in München die verschiedenen, als Wavellit bezeichneten Mineralien der Sammlungen prüfte, fand er, daß sie nicht einheitlich sind. Einige waren zweifellos Wavellit³⁾, andere dagegen, die äußerlich dem Wavellit ähnlich sahen, unterschieden sich optisch wie chemisch von ihm.

Hr. Dr. Laubmann bat mich nach diesem Befund, die chemische Aufklärung des Minerals durchzuführen, und ich fand mit dem wenigen mir anfangs zur Verfügung stehenden Material, daß es zu über 50 % aus seltenen Erden besteht. Diese Basen sind an Phosphorsäure gebunden, außerdem enthält das Mineral Wasser. Hr. Dr. Laubmann hat es Weinschenkit genannt, zur Erinnerung an den jüngst verstorbenen Münchener Petrographen. Es findet sich im Amberg-Auerbacher Eisenerzrevier in der bayrischen Oberpfalz und kommt sowohl in weißen, verfilzten, kugeligen Gebilden und Belagen als auch in sternförmig radialstrahligen Nadeln in dünner Schicht auf Brauneisenstein vor. Ganz rein ist es selten und dann schneeweiß (meist ist es mit Eisenocker bestäubt) und bildet gewöhnlich einen weichen Überzug über oft sehr zierliche Gebilde von Brauneisenstein. Es kann unschwer davon abgetrennt werden, doch bleiben häufig kleine Körnchen und Staub des begleitenden Minerals haften, was eine Ansammlung völlig reinen Minerals fast unmöglich macht. Das neue Mineral wurde früher reichlicher, wenn auch — soweit die Erinnerung der Fachleute reicht — nie in erheblichen Mengen gefunden und wanderte mit den zu verhüttenden Eisenerzen in die Hochöfen. Jetzt tritt es relativ spärlich zutage.

¹⁾ VII. Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

²⁾ Edel-Erden und -Erze 2, 181 [1921].

³⁾ Hr. Dr. Laubmann verschaffte mir kleine Proben von Wavellit, die sicher vom Amberger Vorkommen stammen. Sie verhielten sich der Beschreibung entsprechend, doch fand ich im Gegensatz zu einer früheren Angabe, daß der Amberger Wavellit Fluor enthält. Die Ätzreaktion trat mit zwei Proben scharf ein. Obiges Material gab die Reaktion nicht mit positivem Resultat.

Den Bemühungen von Hrn. Dr. Laubmann und Hrn. cand. chem. G. Hiller ist es nun gelungen, noch so viel von dem Mineral aufzutreiben, daß wir daraus über 100 g der in ihm enthaltenen seltenen Erden darstellen konnten. Wenn das auch eine verhältnismäßig geringe Menge Material für eine Trennung seltener Erden ist, so gelang es uns doch, mit aller Sicherheit festzustellen, daß Erbium und Yttrium bei weitem die Hauptbestandteile der Erden des Minerals sind. Für die Anwesenheit anderer Erden konnten bisher nur Anzeichen erhalten werden.

Das Mineral verliert im Glühröhrchen Wasser. Vor dem Lötrohr erweist es sich als unschmelzbar. Beim Betupfen mit Kobaltlösung und folgendem starkem Glühen färbt es sich dunkel, ohne aber eine charakteristische Farbe anzunehmen. Im Gegensatz zum Wavellit löst es sich schon in verd. Mineralsäuren leicht auf, nicht aber in Alkalien wie das erstgenannte Mineral. Arsensäure und andere Säuren konnten nicht nachgewiesen werden; auch ist es, im Gegensatz von Wavellit, frei von Fluor. Das neue Mineral stellt also in der Hauptsache ein wasserhaltiges Phosphat von Yttrium und Erbium dar. Da bisher nur sehr wenig reines Material zur Verfügung stand, so erachte ich die quantitative Untersuchung noch nicht für abgeschlossen.

Bisher haben wir folgende Resultate erhalten. Früher war die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode direkt bestimmt worden. Zur quantitativen Abscheidung der Erden war die stark eingeeugte und nur noch wenig Säure enthaltende Lösung des Minerals mit Oxalsäure versetzt worden, wobei die seltenen Erden niederfielen und die Phosphorsäure größtenteils in Lösung blieb. Nach dem Verglühen der gewaschenen und getrockneten Oxalate, erneutem Lösen, Füllen mit Oxalsäure und wiederholtem Verglühen der gewaschenen und getrockneten Oxalate wurden die seltenen Erden gewogen und nach erneuter gleicher Reinigung auch eine Atomgewichts-Bestimmung durch Überführung in das Sulfat damit ausgeführt. Die so erhaltenen früheren Resultate erschienen mir noch nicht genügend, und so verfuhr ich diesmal folgendermaßen: Eine leider nicht mehr als 0.297 g betragende Menge Mineral wurde gelöst, das Unlösliche nach mehrfachem Eindampfen mit Säure abgeschieden und das Lösliche auf genau 100 ccm in einem Meßkolben verdünnt. Mit der einen Hälfte dieser Lösung führte ich eine Phosphorsäure-Bestimmung aus, die zweite Hälfte wurde mit Ammoniak gefällt und das so erhaltene Gemisch von Erden und Erdephosphaten nach üblicher Vorbehandlung gewogen. Von dem so erhaltenen Gewicht wurde dann die bei der ersten Hälfte gefundene Menge Phosphorsäure abgezogen. Auf diesem Wege erhielten wir aber keine von den früheren erheblich abweichenden Werte. Als die bisher besten Analysen erachten wir die folgenden:

Glühverlust: 0.4421 g Mineral verloren beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator nichts, beim 1-stündigen Erhitzen auf 108° nur Bruchteile von 1 g, beim Glühen mit dem Bunsen-Brenner aber 0.0726 g, das sind 16.42% .

Gangart und Oxyde: 0.4965 g Mineral gaben 0.0019 g Rückstand, das sind 0.38 %/o. — 0.4946 g Mineral (nach Abzug der Gangart) gaben 0.2595 g Oxyde, das sind 52.47 %/o.

Phosphorsäure-Bestimmung: 0.224 g Mineral gaben 0.1061 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das sind 30.2 %/o.

Atomgewichts-Bestimmung: 0.2493 g Oxyde gaben 0.4871 g bei 450° bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Sulfate. Daraus berechnet sich ein mittleres Atomgewicht $\text{X}^{\text{III}} = 101.9$.

Endlich konnte noch ein Eisengehalt von 0.24 %/o Fe_2O_3 festgestellt werden, so daß die Gesamtanalyse bisher folgendes Resultat gab: Glühverlust = 16.42 %/o; seltene Erden = 52.47 %/o; $\text{P}_2\text{O}_5 = 30.2$ %/o; Säureunlösliches = 0.38 %/o; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.24$ %/o (Summe 99.71 %/o).

Bezeichnet man mit X die seltenen Erden, so kommen diese Resultate noch am nächsten der Formel $\text{PO}_4\text{X} + 2\text{H}_2\text{O}$, für die sich berechnet:

Wasser = 15.47 %/o; Edelerden = 54.04 %/o; $\text{P}_2\text{O}_5 = 30.4$.

Wenn man bedenkt, daß bisher nur recht wenig ganz reines Material zur Verfügung stand, und die Atomgewichts-Bestimmung nach der Sulfat-Methode Fehlerquellen in sich schließt, so ist die Übereinstimmung genügend. Sowie wieder reines Material zur Verfügung steht, werden neue Analysen und zur Atomgewichts-Bestimmung eine Überführung der Oxyde in wasserfreie Chloride ausgeführt.

Bis dahin erteilen wir dem Mineral die Formel: $\text{PO}_4 (\text{Er}, \text{Y}, \text{u. a.}) + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Mineral unterscheidet sich wesentlich vom Xenotim PO_4Y . Am nächsten kommt es noch dem Rhabdophan (Scovilit) $\text{PO}_4 (\text{La}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}) + \text{H}_2\text{O}$ in seiner Zusammensetzung.

Es war von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die seltenen Erden etwa auch in anderen Mineralien des Amberg-Auerbacher Erzreviers vorkommen, und wie sich das Mineral gebildet haben mag. Die Prüfung auf seltene Erden geschah nach der Methode mit Flußsäure, nach der man noch sehr geringe Mengen nachweisen kann. Ich löste darum diese Mineralien, soweit sie mir zugänglich waren, auf, trennte von der Gangart, schied die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe ab und erzeugte im vorschriftsmäßig behandelten Filtrat den Ammoniakniederschlag. Dieser wurde nach nochmaligem Lösen und Fällen in eine Platinschale gespült und mit wäßriger Flußsäure behandelt, wobei die Fluoride der seltenen Erden (Calcium war so gut wie nicht vorhanden) ausfielen und durch Filtration durch einen platinirten Trichter von den gelösten anderen Bestandteilen getrennt wurden. Die Fluoride können dann mit konz. Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abrauchen der meisten Schwefelsäure mit Salzsäure gelöst und aus der schwach salzsauren Lösung mit Oxalsäure gefällt werden.

In verschiedenen Proben des die Mineralunterlage bildenden Brauneisensteins konnten nie seltene Erden, wohl aber Phosphorsäure nachgewiesen werden. Auch Weißerz (Eisencarbonat), Steinmark, Kraurit und dessen Zersetzungsprodukte u. a. waren frei von seltenen Erden. Nur in einem, einzig dastehenden Mineral konnten geringe Mengen davon nachgewiesen werden. Es war das ein in weißen stalaktitisch aussehenden Gebilden auf Brauneisenstein vorkommendes Mineral, von dem nach Dr. Laubmanns Angabe nur noch vereinzelte Exemplare vorhanden sind. Es ist optisch wie chemisch verschieden sowohl von dem oben ausführlich beschriebenen Mineral mit seltenen Erden, als auch vom Wavellit. Wie dieser ist es aber ein vorzugsweise Aluminium enthaltendes wasserhaltiges Phosphat. Seine mineralogische Aufklärung wird durch Hrn. Dr. Laubmann erfolgen, der es Pseudo-wavellit genannt hat. Dem Wavellit ähnelt es chemisch dadurch, daß es Tonerde als Hauptbestandteil enthält. Daneben finden sich aber auch etwa 2—3% seltene Erden sowie 13% CaO, ca. 1% BaO + SrO in diesem Mineral. Da das Mineral sehr selten ist, konnten bisher nur Bruchteile eines Gramms dieser seltenen Erden dargestellt werden. In der Lösung derselben wurde Erbium durch das Absorptionsspektrum nachgewiesen, die anderen Reaktionen stimmten auf Yttrium. Aber auch Cer-Erden scheint dies Mineral in geringer Menge zu enthalten; denn die Lösung seiner seltenen Erden scheidet nach vorschriftsmäßiger Behandlung mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat einen feinen körnigen Niederschlag ab.

Der Pseudo-wavellit war bisher das einzige Mineral, in dem außer dem Hauptmineral seltene Erden nachgewiesen werden konnten. Woher also die seltenen Erden stammen, ist zunächst noch rätselhaft. Die Phosphorsäure dagegen kann von der Unterlage herrühren, denn alle oben genannten Mineralien, bis auf Steinmark, enthalten Phosphorsäure. Die künstliche Herstellung des Minerals ist nach anscheinend günstigen Vorversuchen im Gang.

Verarbeitung des Minerals zur Trennung der seltenen Erden.

(Ausgeführt von Hrn. G. Hiller.)

Das Mineral wurde zunächst vom Brauneisenstein, auf dem es meist als dünner, weicher Überzug haftet, mechanisch so gut als möglich entfernt. Je 100 g solchen »Konzentrats« wurden allmählich in etwa 200 ccm heiße Salzsäure (1:2) eingetragen und gut verrührt, wobei sich das neue Mineral allmählich löste. Nach

beendetem Eintragen wurde kurze Zeit im Kochen erhalten und stehen gelassen, bis sich das meiste abgesetzt hatte. Dann filtrierten wir durch ein gehärtetes Filter und wuschen mit heißem Wasser gut nach. Den Rückstand bildeten Stückchen von Brauneisenstein und ein feiner grauer Schlamm, der aber keine seltenen Erden enthielt, wie eine besondere Prüfung ergab. Das Filtrat wurde stark eingengt, so daß sich die meiste Salzsäure verflüchtigte, dann wurde etwas verdünnt, auf 60° erwärmt und mit 1200 ccm einer ebenso warmen, gesättigten Lösung von Oxalsäure unter gutem Umrühren versetzt. Es entstand so ein käsiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wurde. Nach längerem Absitzen hebten wir die überstehende Flüssigkeit ab, verrührten den Rückstand mit 1 l 2-proz. warmer Oxalsäure-Lösung und dekantierten.

So entstanden nach weiterer üblicher Reinigung und Trocknen bei 100° 30—35 g Oxalate, die verglüht wurden, wobei das Gewicht etwa auf die Hälfte zurückging. Dies Verglühen war anfangs eine wenig angenehme und auch unvollständig verlaufende Operation. Sie konnte dann in folgender Art zu einer sehr bequem und reinlich auszuführenden, sehr vollständig verlaufenden Operation gestaltet werden. Die feinpulverigen, trocknen Oxalate wurden in einen geräumigen Platintiegel (bis zu $\frac{3}{4}$ Höhe) eingefüllt, ziemlich fest eingestampft und nun in einem Heraeusschen Tiegelofen allmählich bis zur vollen Glut erhitzt. Sie zersetzen sich erst unter Dunkelfärbung und Kohlenoxyd-Entwicklung, wobei starke Sinterung stattfindet, der Zusammenhang der Teilchen aber gewahrt bleibt, so daß allmählich ein kompakter Tiegel aus gelb gefärbten seltenen Erden mitten im Platintiegel, von dessen Wänden abstehend, sich bildet¹⁾.

Die so erhaltenen gelben Oxyde enthalten noch Kalk und geringe Mengen Phosphorsäure. Sie wurden darum nochmals mit Salzsäure gelöst, verdünnt, mit Kohlensäure-freiem Ammoniak gefällt, nach tüchtigem Waschen wieder in die Oxalate verwandelt und diese nach mitgeteilter Vorbehandlung in der angegebenen Art von neuem im elektrischen Ofen verglüht. Sollten Phosphorsäure und Kalk noch nicht entfernt sein, so werden die Fällungen mit Ammoniak und Oxalsäure wiederholt.

¹⁾ Hat man größere Mengen zu verglühen, so braucht man den Ofen samt Tiegel nicht vollständig erkalten zu lassen, sondern kann in den noch mäßig heißen Ofen einen neuen entsprechend gefüllten Tiegel einstellen und dann den Strom wieder einschalten. So lassen sich in einem Tag bequem auch größere Mengen Oxalat verglühen.

Die so erhaltenen Oxalate zeigen einen rosa Schimmer, die daraus dargestellten trocknen Oxyde sind schwach gelb gefärbt und lösen sich nach dem Anwärmen mit verd. Salzsäure unter Selbst-erwärmung und heftigem Aufkochen auf. Von dem so gewonnenen Erdgemisch wurde eine Probe genau gewogen, in Sulfat verwandelt und dies wieder genau gewogen. Aus den so erhaltenen Werten ergab sich das mittlere Äquivalent- resp. Atomgewicht.

Um Richtlinien für eine Trennung dieses Gemisches seltener Erden zu erhalten, wurde zunächst eine fraktionierte Fällung mit Ammoniak ausgeführt. Nach Vorversuchen haben wir anfangs davon abgesehen, ganz verd. Ammoniak zu verwenden, und arbeiteten beim ersten größeren Versuch mit 4-proz.: 50 g der mehrmals gereinigten Oxyde wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung stark eingeeengt, filtriert, auf 500 ccm verdünnt, neutralisiert und dann langsam das verd. Ammoniak zufließen gelassen, wobei dauernd gut gerührt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde der Zusatz des Ammoniaks eingestellt, das Ausgefallene filtriert, gewaschen und über das Oxalat gereinigt. Das Filtrat wurde später auf ein kleineres Volumen eingedampft und von neuem teilweise ausgefällt.

In dieser Weise wurden 13 Fraktionen erhalten. Die erste Portion des ausfallenden Hydroxyds war stark rosa gefärbt, und diese Färbung ging in das daraus dargestellte Oxalat über. Das aus diesem erhaltene Oxyd war intensiver gelb gefärbt als das Ausgangsmaterial. Bei den weiteren Fraktionen nahm die Farbe mehr und mehr ab, um schließlich fast rein weiß zu werden, und Hand in Hand damit fiel auch das Atomgewicht. Bei den letzten Fraktionen nahm die Färbung dagegen wieder etwas zu, und das Atomgewicht stieg wieder an. Da diese Fraktionen beim Lösen in Salzsäure und Kochen einen ganz geringen Chlorgeruch gaben, vermuten wir die Anwesenheit von etwas Terbium ($\alpha = 1592$) in ihnen, doch war dies Element mit einiger Sicherheit bisher noch nicht nachzuweisen.

Um zu sehen, ob dieser Verlauf der fraktionierten Fällung ein zufälliger oder in der Natur des Erdgemisches bedingter ist, wurde die fraktionierte Fällung mit einer neuen Probe der Lösung des Erdgemisches durch verdünnteres Ammoniak wiederholt, wobei sich die gleiche Erscheinung abermals zeigte, nämlich: Verstärkung der Farbe und Erhöhung des Atomgewichtes in den ersten Fraktionen, dann sukzessive Abnahme beider (bis beinahe zur Farblosigkeit) und in den allerletzten Fraktionen erneutes Auftreten von Farbe und Ansteigen des Atomgewichtes.

Die Resultate sind in folgender Übersicht zusammengefaßt:

	Farbe der Lösung	Farbe der		Atomgewicht
		feuchten Hydroxyde	Oxalate geglühten Oxyde	
Ausgangsmaterial				
Fraktion 1 (6 g)	schwach rosa	schwach rosa	rosa Schimmer	101.7 (0.2493 g Oxyde: 0.4973 g Sulfate)
» 2 (3.8 g)	rosa	stark rosa	stark rosa	115.4 (0.2906 g Oxyde: 0.541 g Sulfate)
» 3 (3.1 g)	schwächer rosa	rosa	rosa	»
» 4 (4.7 g)	sehr schwach rosa	»	»	»
» 5 (3.6 g)	fast farblos	schwach rosa	»	102.33 (0.2734 g Oxyde: 0.5411 g Sulfate)
» 6 (5.1 g)	farblos	sehr schwach rosa	sehr schwach rosa	»
» 7 (4.4 g)	»	weiß	»	96.79 (0.3791 g Oxyde: 0.756 g Sulfate)
» 8 (5.1 g)	»	»	fast weiß	»
» 9 (3.4 g)	»	»	weiß	94.17 (0.4123 g Oxyde: 0.8313 g Sulfate)
» 10 (3.5 g)	»	»	»	»
» 11 (3.3 g)	»	»	»	93.39 (0.2214 g Oxyde: 0.4479 g Sulfate)
» 12 (1.3 g)	»	»	»	»
» 13 (0.1 g)	»	»	»	92.86 (0.6165 g Oxyde: 1.2500 g Sulfate)
			bräunlich	97.85 (0.396 g Oxyde: 0.7981 g Sulfate)
			braun	»

Wir waren uns von vornherein darüber klar, daß sich eine Reinigung der einzelnen Fraktionen bis zum Atomgewicht des Erbiums (167.7) resp. Yttriums (88.7) mit dem zur Verfügung stehenden Material kaum werde erreichen lassen. Um aber zu sehen, ob sich bei weiterer Fraktionierung ein Steigen resp. Fallen des Atomgewichts bemerkbar machen würde, haben wir die Anfangsfraktionen zweier Fällungen vereinigt, gelöst, von neuem mit 1-proz. Ammoniak fraktioniert gefällt und in der angegebenen Weise gereinigt. Eine Atomgewichts-Bestimmung ergab jetzt den Mittelwert von 123.33 (0.6247 g Oxyde gaben 1.1339 g. Sulfate). Diese Fraktion, nochmals gelöst und nochmals mit 1-proz. Ammoniak gefällt, gab eine Kopffraktion vom Atomgewicht 137.2 (0.809 g Oxyde gaben 1.4117 g Sulfate). Man sieht also, daß stets eine starke Steigerung stattfindet. Nimmt man an, daß die Erden des Minerals ganz aus Yttererde und Erbinerde zusammengesetzt sind (was nur annähernd richtig ist), so kann man aus den mitgeteilten Resultaten berechnen, daß die Erden des Ausgangsmaterials in einem Verhältnis von 78.83% Y_2O_3 , 21.27% Er_2O_3 darin enthalten sind. In Fraktion 1 hätte sich das Verhältnis schon so verschoben, daß auf 53.35% Y_2O_3 , 46.48% Er_2O_3 kommen. In der Fraktion, die das Erbium bisher am feinsten angereichert enthält ($\alpha = 137.2$), kämen 73% Er_2O_3 auf 27% Y_2O_3 . Dagegen hätte die bisher an Yttererde reichste Fraktion 91.38% Y_2O_3 und 8.62% Er_2O_3 .

Aus den bisherigen Untersuchungen muß man schließen, daß Erbium und Yttrium bei weitem die Hauptbestandteile der Erden des neuen Minerals sind, daß sich aber noch Anzeichen für die Anwesenheit anderer Edelerden ergaben. Sie zu ermitteln und zu isolieren, wird Aufgabe der Fortsetzung dieser Untersuchung sein, bei der hoffentlich zu dem vorhandenen noch mehr Material kommt.

Die moderne Formulierung des periodischen Gesetzes der Elemente (auf Grund der Ordnungszahlen) sieht bekanntlich noch fünf bisher unbekannte Elemente voraus, von denen Nr. 61 (zwischen Neodym [$\alpha = 144.3$] und Samarium [150.4] und auch Nr. 72 je ein Element aus der Gruppe der seltenen Erden sein müssen¹⁾). Die Anzeichen dafür, daß eines dieser Elemente im neuen Mineral vorkommt, sind bisher gering.

¹⁾ s. A. Danvillier und G. Urbain, C. 1922, III 478.

Hrn. Dr. H. Laubmann und Hrn. Hiller sen. möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst für die Überlassung und Beschaffung des kostbaren Materials danken.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

331. F. Henrich: Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen¹⁾ (II. Mitteilung²⁾). (Unter Mitwirkung von G. Prell).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August 1922.)

Bei meinen Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen kam ich naturgemäß auch auf die Fragen nach dem Ursprung und dem Mechanismus dieser merkwürdigen Naturgebilde. Da man eine aus der Tiefe aufsteigende Quelle nicht rückwärts verfolgen kann, so muß man es versuchen, aus gewissen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften Schlüsse auf ihren Ursprung zu ziehen. Es hat sich nun gezeigt, daß zu diesen Schlüssen noch gewisse Grundlagen fehlen, die in dieser und folgenden Abhandlungen auf Grund einer einheitlichen experimentellen Methodik geschaffen werden sollen.

Vielfach glaubt man, daß zwischen den gewöhnlichen kalten Quellen und den Quellen, die wir als Mineral- oder Thermalquellen bezeichnen, ein prinzipieller Unterschied besteht. Das Wasser der ersteren soll von atmosphärischen Niederschlägen herrühren und von ihnen beeinflusst sein, es soll also von den äußeren Teilen der Erde stammen. Das Wasser der letzteren aber soll wenigstens zum Teil im Inneren der Erde entstehen, vulkanischen Ursprungs sein und in der Quelle gleichsam zum ersten Male auf der Erdoberfläche erscheinen. Quellen der ersten Art nennt man vadose, solche der zweiten Art juvenile Quellen.

Als Kennzeichen für den juvenilen Charakter einer Quelle gilt die Konstanz der Zusammensetzung ihres Wassers (einer Salzlösung), ihrer Temperatur und ihrer Schüttung. Es sind aber einerseits bisher nur sehr geringe Quellen längere Zeit auf die Konstanz dieser Eigenschaften hin untersucht worden und andererseits berechnete Einwürfe gegen die Schlüsse auf ihren rein vulkanischen Ursprung gemacht und andere Erklärungen versucht worden³⁾. So-

¹⁾ VIII. Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

²⁾ I. Mitteil.: B. 53, 1940 [1920].

³⁾ Ztschr. f. prakt. Geologie 18, 85 ff. [1910].