

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Über isotrop gewordene Kristalle.

Von **O. Mügge** in Göttingen.

(Schluß.)

#### IV. Art des Zustandes isotropisierter Kristalle.

Dieser eigentümliche Zustand ist formal vielleicht am ehesten vergleichbar einer Dispersion, bei welcher zahlreiche ungeordnete Teilchen in einem sehr feinen (amikroskopischen) Netzwerk von (sehr wenig) Substanz gleicher chemischer Zusammensetzung, aber einheitlich kristalliner Anordnung, etwa wie in den Lücken sogen. gestrickter Formen, verteilt sind. Das umgekehrte Verhältnis: Dispersion feiner kristalliner Teilchen in isotropen gleicher chemischer Zusammensetzung, das dem Zustand einer unterkühlten Schmelze entsprechen würde, in der beim Erwärmen zahllose in dieser vorhandene amikroskopische Keime durch ihr Anwachsen sichtbar werden, kommt offenbar nicht in Frage.

Derartige Dispersionen kannte man bisher nicht. In den Zeolithen liegt zwar ebenfalls ein einheitlich kristallines System vor, in dem Wasser oder statt dessen auch andere Stoffe in wechselnden Mengen verteilt sind; aber abgesehen davon, daß beim Gadolinit dispergierte Phase und Dispersionsmittel von gleicher chemischer Zusammensetzung sind, im Falle der Zeolithe dagegen nicht, daß ferner die Menge des Dispersionsmittel (die kristallinen Teile) im Gadolinit ganz geringfügig ist, in den Zeolithen dagegen von gleicher Größenordnung wie die Menge des dispergierten, muß man annehmen, daß die dispergierte Phase in den Zeolithen, wenn auch weniger als in den Salzhydraten des Wassers, in gewissem Grade mit dem Dispersionsmittel verknüpft ist<sup>1</sup>. Denn der Gehalt an Wasser beeinflusst bekanntlich die optischen Eigenschaften der Zeolithe in hohem Grade, während beim Gadolinit ein Einfluß der beigemengten isotropen Phase auf die optische Orientierung der kristallinen nicht bemerkt ist. (Ein Einfluß auf den Brechungsexponenten findet statt, ist aber nicht gemessen) (vgl. auch Brögger's Beobachtungen am Fergusonit unten p. 761).

<sup>1</sup> Es wäre von Interesse, zu erfahren, ob sich das Zeolithwasser bei der Reflexion der Zeolithe im Ultrarot wie freies Wasser oder wie Kristallwasser verhält. Nach den Versuchen von Käthe Brieger (Ann. Phys. [4.] 57. 303. 1918) scheint es von beiden abzuweichen.

Die Art der Entstehung dieser Dispersion erinnert an die für die Gewinnung kolloider Metalle benutzte elektrische Zerstäubung. Da die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen gleich der vieler Atomabstände ist, würde vermutlich eine geringe Menge radioaktiver Substanz ausreichen, um große Gebiete im Kristall zu zerstören, zumal ihr Ionisationsvermögen ein außerordentlich großes ist. Die zunehmende Ionisierung der bestrahlten Verbindung würde auch die Zunahme ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit und den starken Einfluß steigender Temperatur auf Rückbildung des kristallinen Zustandes verständlich machen.

Im Uranpecherz, Thorianit und anderen Kristallen, die große Mengen radioaktiver Stoffe enthalten, wird die Zerstörung eine besonders weitgehende sein, auch deshalb, weil sich in ihnen mit zunehmendem Alter ihrer Kristalle merkliche Mengen der durch den Zerfall entstehenden Elemente ganz anderer Art (außer He schließlich Blei-Isotope) anhäufen, vielleicht mehr als mit der kristallographischen Ordnung verträglich ist, so daß bei ihnen dann auch eine Regenerierung durch Erhitzen nicht mehr möglich ist.

Der Dispersitätsgrad in den z. T. oder ganz isotropisierten Massen wäre offenbar als sehr hoch anzunehmen, da sie im allgemeinen nicht optisch trüb sind<sup>1</sup>. Untersuchungen über die Struktur der Kristalle von Pyrochlor, Fergusonit, Gadolinit von Ytterby, Bröggerit und Thorianit sind bereits 1916 von VEGARD<sup>2</sup> angestellt, und zwar nach der Methode der BRAGG's. Bei Thorit wurde keine Spur von Reflexion mehr erhalten. Ebenso wenig ist von solchen Kristallen noch ein Laue-Diagramm zu erwarten, was Versuche von RINNE<sup>3</sup> am Gadolinit bestätigt haben. Dagegen schien es möglich, nach der Methode von DEBYE-SCHERRER noch Aufschlüsse über das Verhältnis der kristallinen Phase zu der isotropisierten und rekristallisierten und den etwaigen Dispersitätsgrad zu erhalten. Herr Dr. KÜSTNER, damals hier Assistent in Abt. I des Instituts für Experimentalphysik, hatte die Güte, die Aufnahmen zu machen, wofür ihm auch hier herzlich gedankt sei. Sie wurden mit einer DEBYE-Kamera neuer Konstruktion gemacht, die nicht Ringe sondern Linien gibt und über die Herr Dr. KÜSTNER demnächst besonders berichten wird<sup>4</sup>.

Die Zahlen der folgenden Tabelle geben den Abstand zweier entsprechender Linien des Spektrogramms, rechts und links vom

<sup>1</sup> Manche Zirkone sind sehr trüb, aber es ist nicht festzustellen, wie weit Sprünge, Einschlüsse usw. dies verursachen; dasselbe gilt von Tritomit, Enkolit u. a. Manche regenerierte Gadolinite zeigen aber die Farben trüber Medien.

<sup>2</sup> VEGARD, *Phil. Mag.* (6.) **32**. 65. 1916.

<sup>3</sup> RINNE, *Leipziger Ber.* **67**. 303. 1915.

<sup>4</sup> inzwischen erschienen in *Zeitschr. f. Phys.* **10**. 41. 1922.

Durchstoßpunkt des Primärstrahls. Sie wurden erhalten an sehr feinem Pulver von

a) einem sehr gut ausgebildeten, großen Kristall von Gadolinit von Hitterö (Göttinger S.), der noch lebhaft doppelbrechend, anscheinend völlig intakt war;

b) u. c) von einem derben Vorkommen von Ytterby, nachdem beide, erst völlig isotrop, durch 35' anhaltendes Erhitzen auf 1000—1120° anisotrop gemacht waren;

d) wie vorher, nicht erhitzt, ergab keine Spur von Linien.

a	b	c	e Mittel von b und c	Differenz e — a	d
20,4	20,8	20,9	20,85	+ 0,45	—
22,8	23,0	23,2	23,1	+ 0,3	—
25,3	25,5	25,6	25,55	+ 0,25	—
29,3	29,5	29,6	29,55	+ 0,25	—
—	33,5	33,8	33,65	—	—
34,8	35,0	35,2	35,1	— 0,3	—
37,2	37,5	37,6	37,55	+ 0,35	—
40,0	39,8	39,9	39,85	— 0,15	—
—	41,8	41,9	41,85	—	—
—	47,5	47,3	47,4	—	—

Der Vergleich der Kolonne a u. e, sowie der vorletzten Kolonne mit den Unterschieden von b u. c läßt erkennen, daß der wieder kristallin gemachte Gadolinit innerhalb der Fehlergrenze mit dem ursprünglich kristallinen durchaus übereinstimmt. Da der isotrope Gadolinit ganz ebenso wie die andern behandelt ist, und die DEBYE-Methode bei kolloiden Metallen, geglühter kolloidaler  $\text{SiO}_2$ , Silberhalogeniden u. a. die kristalline Struktur noch erkennen läßt, kann man schließen, daß die Trümmer im isotropisierten Gadolinit, falls sie noch Kristallstruktur haben, von atomaren Dimensionen sind. Daraus würde, selbst wenn die chemischen Bindungen nicht zerstört sind, die im allgemeinen größere chemische Reaktionsfähigkeit der isotropisierten Phase erklärlich werden. Daß auch im optisch merklich isotropen Mineral doch noch kristalline Teilchen als Keime vorhanden sind, wie oben angenommen, wird durch das Ergebnis der Röntgen-Untersuchung nicht widerlegt; denn, wie oben auseinandergesetzt, würde eine Verminderung der Doppelbrechung auf nur  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Betrages die Zahl der geordneten Teilchen schon auf  $\frac{1}{10000}$  reduzieren, so daß, da hier für kristalline und isotrope Pulver annähernd gleiche Bestrahlungszeiten in Frage kommen, bei ihnen ein merklicher DEBYE-Effekt nicht mehr zu erwarten wäre.

Zur näheren Charakterisierung des isotropisierten Gadolinit gegenüber seinem, etwa durch schnelle Abkühlung seiner Schmelze erhaltenen Glas, wäre ein Vergleich ihrer Dichte und Brechung wünschenswert gewesen, indessen gelang es nicht von den optisch und röntgenographisch untersuchten Massen ein hinreichend klares, blasenfreies Glas zu erhalten. In einer Probe zeigten sich nach schneller Abkühlung Aggregate doppelbrechender Körner (vgl. auch LIEMISCH l. c.). Das Verhältnis der Dichten zwischen isotropisiertem und kristallinem Material ist, wie oben gezeigt, von derselben Größenordnung wie zwischen gewöhnlichen glasigen und kristallinen Modifikationen anderer Stoffe.

K. SCHULZ<sup>1</sup> hat die spezifische Wärme des Gadolinit von Hitterö (kristallin) und von Ytterby (isotrop), und zwar beide vor und nach dem Glühen (wodurch letzterer auch kristallin wurde) ermittelt und gefunden, daß die Unterschiede zwischen isotropem und wieder kristallin gemachtem etwa von derselben Größe waren wie von kristallinem Gadolinit vor und nach dem Erhitzen. Sie sind auch etwa von derselben Größe und demselben Vorzeichen wie bei Adular, Mikroklin und Spodumen einerseits und deren Glas andererseits (während sie bei Quarz zwar auch von ungefähr derselben Größe, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sind, wobei es aber wohl willkürlich ist, von den verschiedenen kristallinen Modifikationen des  $\text{SiO}_2$  gerade Quarz mit dem „Quarz“-glas zu vergleichen).

Daß ein wesentlicher Unterschied zwischen unterkühlter Schmelze und isotropisiertem Kristall vorliegt, läßt sich demnach, trotz der so verschiedenen Entstehung beider, nicht zeigen. Die Bildung eines einzigen Kristalls statt eines Aggregates erklärt sich hinreichend durch die All-Anwesenheit eines kristallinen Restes; die Geschwindigkeit des Wiederkristallinwerdens bei so starker Unterkühlung ist zwar bei Silikaten sonst nicht beobachtet, ist aber auch hier z. T. wohl nur scheinbar: denn da man annehmen darf, daß die Keime hier überall in der isotropen Phase fein verteilt sind und gleichzeitig auf die Regenerationstemperatur kommen, wird das Wachstum längs einer sehr großen Oberfläche nahezu gleichzeitig einsetzen und mit derselben mittleren Geschwindigkeit wie die Regenerationsisotherme fortschreiten. Andererseits wird sie hier aber vermutlich durch die Einheitlichkeit der entstehenden kristallinen Phase (Kleinheit der entstehenden Grenzflächen) vergrößert und die dadurch bewirkte rasche Wärmeentwicklung (Temperaturanstieg beim Erglimmen, d. i. also Verminderung der Unterkühlung um mehrere hundert Grad) mag sie explosionsartig vergrößern.

Es scheint möglich, mir aber nicht gerade wahrscheinlich, daß bei der Isotropisierung die Teilchen nur eine translatorische, keine

<sup>1</sup> K. SCHULZ, dies. Centralbl. 1912. p. 396 n. 481.

Dreh-Bewegung erfahren (im Gegensatz zum Übergang von der kristallinen in die flüssige Phase); daß solche translatorischen Bewegungen (wieder im Gegensatz zu Flüssigkeiten) auch nur einen atomaren Betrag haben, derart, daß die verschobenen Teilchen gewissermaßen in Resonanzweite von kristallinen Resten bleiben (und sich also schnell wieder kristallin sammeln können, wenn jene bei Temperaturerhöhung ihre Schwingungen verstärken), ist angesichts der starken mechanischen Effekte schon der Kanalstrahlen kaum anzunehmen.

Andererseits läßt sich auch nicht wahrscheinlich machen, daß die Isotropisierung von erheblichen chemischen Änderungen begleitet sei (wie es beim Schmelzen ja öfter der Fall ist), im besonderen bin ich mit LIEBISCH (l. c.) der Meinung, daß das Entweichen von He keineswegs ein Beweis dafür ist, wie RAMSAY meinte; denn das Entweichen von eingeschlossenen Gasen wäre vom gewöhnlichen Glas beim Kristallisieren auch zu erwarten. Hätte bei der Isotropisierung eine Auflösung des chemischen Verbandes stattgefunden, so würde, zumal die Temperatur bei der das Wiederkristallinwerden stattfindet, mehrere hundert Grad unter der Schmelztemperatur liegt und auch sonst die äußeren Bedingungen kaum denen bei der Entstehung entsprechen dürften, wohl schwerlich dieselbe chemische Verbindung wieder entstanden sein.

Daß die Kristalle bei der Isotropisierung nicht zu Pulver zerfallen, mag z. T. daran liegen, daß sie ganze geologische Perioden hindurch unter sehr starkem Druck gehalten und dabei auch wohl erschüttelt sind. Ein solcher Druck scheint wohl imstande, auch einem unregelmäßigen Haufwerk feinsten Teilchen eine Art dichtester Packung zu geben, die natürlich mit der bei Annahme der Kristallstruktur nicht identisch sein wird, aber doch der Art, daß sie nicht ohne eine gewisse Zufuhr von Energie verlassen werden kann (also Form-Elastizität hat). Daneben werden aber sicher auch innere Kräfte wirksam sein, vermutlich dieselben, die auch die Kohäsion der Gläser verursachen.

## V. Paragenese und geologische Verhältnisse der isotropisierbaren Minerale.

### Anderer Minerale mit radioaktiven Stoffen.

Die vorher geschilderten Eigentümlichkeiten kehren an einer ganzen Reihe anderer Minerale einzeln oder zusammen wieder, die alle durch einen Gehalt an radioaktiven Stoffen ausgezeichnet sind. In die folgende Übersicht (die keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht) sind, auch um die Paragenese der radioaktiven Stoffe mit seltenen Erden in Erinnerung zu bringen und ihres geologischen Interesses wegen, auch einige Minerale aufgenommen, die in dieser Richtung noch kaum untersucht, aber mindestens verdächtig sind.

Zirkon. Am Zirkon haben seit lange die Schwankungen der Dichte, Brechung, Doppelbrechung, Färbung, Härte und Spaltung die Aufmerksamkeit erregt. Nach der von KOEHLIN<sup>1</sup> gemachten Zusammenstellung schwankte die Dichte bei 100 Zirkonen zwischen 4,00 und 4,863. Diejenigen zwischen 4,00 und 4,35 waren weicher als Quarz<sup>2</sup>, meist grün, während bei jenen oberhalb 4,35 die Härte größer war als Quarz, die Farbe meist nicht grün. Da aber das benutzte Material z. T. vielleicht schon geglüht war, manche Zirkone auch stark zonaren Bau (mit verschiedenen starker Doppelbrechung und also auch wohl Dichte) aufweisen, scheint die Trennung in obige zwei Gruppen nicht sehr sicher. STEVANOWICZ<sup>3</sup> unterschied 3 Klassen:

- a) Dichte 4,0 vor und nach dem Glühen;
- b) " 4,7 " " " " " "
- c) " 4,0—4,7; verändert nach starkem Glühen.

Diese Gruppen könnte man so zu deuten geneigt sein, daß b) normalen durch  $\alpha$ -Strahlung nicht veränderten Zirkonen entspricht, c) solchen, die durch Strahlung mehr minder isotropisiert, aber chemisch noch unzersetzt sind und auch noch Spuren kristallinischer Masse enthalten, so daß sie regeneriert werden können, a) würde jene Kristalle umfassen die völlig isotropisiert sind, keine Keime mehr haben oder auch, weil chemisch zersetzt, nicht mehr regenerierbar sind. Aber so einfach liegen die Sachen offenbar doch nicht, denn die Kristalle unter a) haben z. T. noch Doppelbrechung, wenn auch schwache; ferner beobachtete STEVANOWICZ einen Kristall von Ceylon, der nach dem Erhitzen unter Farbenänderung und plötzlicher Lichtentwicklung klar wurde, aber keine Erhöhung der niedrigen Brechung und Doppelbrechung und sogar eine geringe Abnahme seiner (trotz normaler Zusammensetzung) sehr geringen Dichte (4,06) erfahren hatte.

Auch SPENCER<sup>4</sup> beobachtete nach dem Glühen Änderung der Farbe von braun in grün, zugleich Zunahme der Durchsichtigkeit, dabei aber z. T. keine Änderung der sehr niedrigen Dichte, z. T. nur eine Steigerung von 4,1 auf 4,2 und nur geringe Verstärkung der Doppelbrechung in Teilen, die vorher nur schwache hatten.

Da die Kristalle nach Angaben von BRÖGGER u. a. z. T. sehr von feinen Sprüngen durchsetzt sind, so daß sie vielleicht Wasser mechanisch festhalten können, andere möglicherweise chemisch zersetzte wasserhaltige isotrope Schichten enthalten, die von bloß isotropisierten bisher naturgemäß nicht unterschieden sind und An-

<sup>1</sup> KOEHLIN, TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 22. 368. 1903.

<sup>2</sup> Auch wenn man annimmt, daß diese, vielleicht unter Wasseraufnahme, schon zersetzt sind, erscheinen doch die Schwankungen der Dichte bei den übrigen (4,35—4,863) außerordentlich groß, wenn man bedenkt, daß die chemische Zusammensetzung fast konstant ist.

<sup>3</sup> STEVANOWICZ, Zeitschr. f. Krist. 37. 247. 1903.

<sup>4</sup> SPENCER, Min. Mag. 14. 33. 1904.

gaben über die Dichte und ihre Änderung nur bedingten Wert haben, da unveränderte und veränderte Schichten miteinander abwechseln, ist einstweilen nicht festzustellen, ob nicht auch andere als radioaktive Vorgänge die Ursache obiger Erscheinungen sind.

Im Zirkon sind (auch abgesehen vom Orangit u. ä.) wiederholt kleine Mengen von Th und Ur, wie auch von seltenen Erden chemisch nachgewiesen; unabhängig davon ist ihre Radioaktivität durch die pleochroitischen Höfe und die Wirkung auf die photographische Platte hinreichend erwiesen<sup>1</sup>.

Eudialyt und Eukolit. Hier werden zwar in den bisherigen Analysen nur Ce- und Y-Erden, nicht auch Ur und Th angegeben, aber manche Erscheinungen sind bei ihnen sehr ähnlich denen am isotropisierten Gadolinit. FLINK<sup>2</sup> beobachtete isotrope Partien neben schwach doppelbrechenden, welche letztere an Sprünge gebunden waren, die das Mineral netzförmig durchzogen; eine scharfe Grenze zwischen beiden fehlte. Er schließt: Da die Sprünge offenbar sekundär sind, müssen es auch die doppelbrechenden Teile sein; damit erscheint aber unvereinbar, daß ihre doppelbrechenden Teile zu gleicher Zeit auslöschen. Er nimmt daher an, daß der Eudialyt ursprünglich doppelbrechend gewesen, dann aber durch Veränderung seiner Molekular-Anordnung isotrop geworden sei, endlich seien die Sprünge entstanden und zu beiden Seiten derselben sei er wieder doppelbrechend geworden. FLINK nimmt also das an, was am Gadolinit tatsächlich beobachtet ist. USSING<sup>3</sup> fand ebenfalls an grönländischen Kristallen viel stärkere Doppelbrechung in der Nähe von Sprüngen, auch dauernde Änderung der Farbe und Doppelbrechung (aber auch Trübung!) beim Erhitzen und auch ROSENBUSCH<sup>4</sup> berichtet ähnliches.

Da nach RAMSAY<sup>5</sup> dem Eudialyt sehr gute Spaltbarkeit nach (0001) zukommt, wäre hier vielleicht Gelegenheit, Isotropisierung auch nach den Kohäsionseigenschaften festzustellen.

Im Orthit (Allanit) sind außer seltenen Erden auch kleine Mengen von Ur und Th gefunden und Verglimmung beobachtet. Hinsichtlich des optischen Verhaltens muß man wohl unterscheiden zwischen dem Wechsel desselben in den Anwachszone in Folge ungleichen Gehaltes an den einzelnen seltenen Erden, die nach BRÖGGER (l. c.) ein Schwanken der Auslöschung in (010) von  $41^{\circ}$  bis etwa zu dem Wert von Epidot nach sich ziehen, und dem Wechsel der Färbung von grün in braun und namentlich in der

<sup>1</sup> GUDDEN (l. c. p. 34) fand im Zirkon der pleochroitischen Höfe 0,04—0,1 % Uran.

<sup>2</sup> FLINK, Meddelelser om Grönland. XXIV. 91. 1899.

<sup>3</sup> USSING, N. Jahrb. f. Min. etc. 1901. I. -40-.

<sup>4</sup> ROSENBUSCH, Mikr. Phys. I. 2. 120.

<sup>5</sup> RAMSAY, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 8. 725. 1893.

Stärke der Doppelbrechung (die bis auf Null sinken kann) und ebenfalls den Anwachsschichten folgt. Bemerkenswert ist namentlich, daß außer vollkommen isotropen Zonen (die ja auf einer Zersetzung in kolloide Substanz beruhen könnten) auch solche vorkommen die ganz schwach, aber einheitlich doppelbrechen.

ZENZÉN<sup>1</sup> gibt eine Übersicht über die starken Schwankungen der Brechung und Dichte; leider ist l. c. nicht angegeben, ob die Orthite mit niedriger Dichte (sie schwankt von 4,15—2,50!) noch physikalisch homogen sind, es ist aber nicht wahrscheinlich, da auch stark wasserhaltige in die Liste aufgenommen sind. Den Schwankungen der Dichte entsprechen nach BORGSTRÖM und LAITAKARI<sup>2</sup> strahlige Zerbrechungsrisse im umgebenden Plagioklas.

Da um die Orthite vielfach pleochroitische Höfe beobachtet sind, auch Einwirkung auf die photographische Platte<sup>3</sup>, muß man den Orthit zu den typischen Vertretern isotropisierbarer Kristalle rechnen.

Im Homilit, der ja dem Gadolinit kristallographisch sehr nahesteht, sind bisher nur seltene Erden, keine radioaktiven Bestandteile nachgewiesen. Es scheint, man muß hier, wie beim Orthit, isomorphe Schichtung mit entsprechendem Wechsel der optischen Eigenschaften (namentlich der Auslöschungsschiefe) und radioaktive Wirkung auseinanderhalten. Auf Rechnung der letzteren scheint aber, auch nach BRÖGGER's (l. c. p. 135) Darlegung, der starke Wechsel in der Stärke der Doppelbrechung (bis zur Isotropie) und der Färbung zu setzen sein; allerdings scheinen außerdem sekundäre chemische Umwandlungen vorzukommen.

Titanit hat bekanntlich zuweilen einen Gehalt an seltenen Erden und dann z. T. ähnlichen farbigen Schimmer wie manche Zirkone, indessen sind optische Besonderheiten bisher nicht sicher<sup>4</sup> bekannt, obwohl pleochroitische Höfe um Titanit älterer Gesteine öfter zu sehen sind.

Apatit. BRÖGGER (l. c. p. 71) erwähnt die bereits von SCHEERER und HAUSMANN beschriebenen Cer-haltigen Apatite von Frederiksvärn, Laurvik u. a., in denen einzelne Zonen in eine amorphe Substanz umgewandelt sind. Diese Zonen sind außerordentlich reich an Cer und erinnerten BRÖGGER durchaus an die isotropen Zonen mancher Zirkone. Nach FLINK<sup>5</sup> enthalten auch die Kristalle

<sup>1</sup> ZENZÉN, N. Jahrb. f. Min. etc. 1921. II. -281-.

<sup>2</sup> BORGSTRÖM, Bull. Comm. géol. Finl. 41. 25. 1914 und LAITAKARI, das. 54. 82. 1921.

<sup>3</sup> O. MÜGGE, dies. Centralbl. 1909. 148.

<sup>4</sup> Die von BUSZ (N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 5. 345. 1887) angegebene niedrige Doppelbrechung des Titanit vom Wildkreuzjoch (0,0129 für Na!) weicht allerdings stark von allen andern ab. Busz scheint dies nicht aufgefallen zu sein, ebensowenig der dort angegebene Achsenwinkel für Keilhaut von Buoe (mit merklichem Gehalt an seltenen Erden).

<sup>5</sup> FLINK, Meddelelser om Grönland. 24. 173. 1899.



von Narsarsuk ca. 5 % seltene Erden und zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Oberfläche wie von weißem Schmelz überzogen ist und daß sie selbst im Dünnschliff nur wenig durchsichtig werden, ohne daß allerdings eine Abweichung hinsichtlich der Doppelbrechung zu bemerken wäre.

Da nach ROSENBUSCH (l. c. I. 1. 346) um Apatit zuweilen pleochroitische Höfe zu sehen sind, was ich nach vielfachen Beobachtungen namentlich an nordischen Gesteinen<sup>1</sup> bestätigen kann, ist kaum zweifelhaft, daß er außer seltenen Erden zuweilen auch radioaktive Stoffe enthält, und es scheint wohl möglich, daß die angeführten Besonderheiten von solchen herrühren.

Xenotim und Monazit. Es ist auffallend, daß von diesen beiden Mineralen mit ihrem vielfach hohen Gehalt an Th (neben seltenen Erden) Isotropisierungserscheinungen bisher nicht beschrieben worden sind. Im Monazit sind allerdings von PENFIELD<sup>2</sup> u. d. M. isotrope Flecke beobachtet, die aber dem eingeschlossenen Thorit zugehören sollen. Pleochroitische Höfe um Monazit in Biotit und Cordierit erwähnt BACKLUND<sup>3</sup>.

Fergusonit enthält neben seltenen Erden erhebliche Mengen von Th und Ur, und von RAMSAY und TRAVERS<sup>4</sup> ist hier auch ein Gehalt von 0,0326 % He nachgewiesen zu einer Zeit, wo dessen Bedeutung für die radioaktiven Umwandlungen noch nicht erkannt war. Nach HIDDEN und MACKINTOSH<sup>5</sup> veränderte sich die Farbe von Massen der Dichte 5,49<sup>6</sup> beim Erhitzen von Braun in Grün und die Massen erglimmten plötzlich, während solche von der Dichte 4,36 – 4,48 (die viel Wasser enthielten!) dies nicht taten. Ähnliches beobachtete PRIOR<sup>7</sup> an Kristallen von Ceylon der Dichte 5,49, an denen er auch feststellte, daß sie dann doppelbrechend wurden. Dagegen erglimmten auch hier solche ebenfalls isotrope Massen nicht, die die Dichte von 5,023 hatten; sie waren vermutlich unter Wasseraufnahme (4,58 %) schon zersetzt. BRÖGGER<sup>8</sup> beobachtete neben ganz isotropen Kristallen („metamikte“) auch tiefbraune mit zonarem Bau und Adern gelblicher Substanz; sie erglimmten (namentlich solche von Hötjeveit), wurden blaßgrün, rissig

<sup>1</sup> Sehr schön im postbottnischen Diorit von Teiskola Teisko (Tammerfors).

<sup>2</sup> PENFIELD, Amer. Journ. of Sc. 24. 250. 1882 u. 36. 317. 1888.

<sup>3</sup> BACKLUND, Geol. För. Stockholm. Förhandl. 1918. 125.

<sup>4</sup> RAMSAY u. TRAVERS, Zeitschr. Phys. Chemie. 25. 371. 1893.

<sup>5</sup> HIDDEN u. MACKINTOSH, Amer. Journ. of Sc. 38. 474. 1889. Zeitschr. f. Krist. 19. 88. 1891.

<sup>6</sup> Die von SIMPSON (N. Jahrb. f. Min. etc. 1911. I. -368-) an westaustralischen Kristallen beobachtete noch erheblich größere Dichte 6,236, trotz ca. 3 % H<sub>2</sub>O, scheint durch besonders hohen Gehalt an schweren seltenen Erden bedingt.

<sup>7</sup> PRIOR, Zeitschr. f. Krist. 25. 300. 1896.

<sup>8</sup> BRÖGGER, N. Jahrb. f. Min. etc. 1908. I. -341-.

und doppelbrechend. und zwar trotz eines Gehaltes von 4 %  $H_2O$ ! Sie ergaben auch nach Abrechnung des Wassergehaltes noch die Formel eines Orthoniobates, so daß es scheint, daß hier das isotropisierte Mineral, ähnlich dispersen Systemen, auch fremde Substanzen in erheblicher Menge festzuhalten vermag.

Bei den nicht nur an seltenen Erden sondern meist auch an Th und Ur reichen Mineralen der Gruppe Euxenit, Polykras, Samarskit usw., wo mehrfach auch ein Gehalt an He nachgewiesen ist, ist meist nur der isotrope Zustand beobachtet, so daß Angaben über das optische Verhalten meist noch fehlen. Dasselbe gilt von den stärkst radioaktiven Mineralien, den verschiedenen Varietäten von Uranpecherz und vom Thorianit. Sie sind anscheinend gar nicht im ursprünglichen Zustande bekannt, sondern nur isotropisiert und meist auch wohl schon pseudomorphosiert.

Gleichzeitigkeit des Gehalts an radioaktiven Stoffen und seltenen Erden.

Außer den eben kurz besprochenen Mineralen kommen noch eine große Anzahl anderer vor, die entweder Ur oder Th oder beide führen, bei denen aber das Verhältnis zwischen Radioaktivität und physikalischem Verhalten noch weniger bekannt ist. Geht man sie durch, so fällt bald auf, daß auch hier die meisten zugleich seltene Erden enthalten. Es gibt im ganzen etwa 77 Minerale<sup>1</sup>, in denen entweder radioaktive Stoffe oder seltene Erden oder beiderlei Elemente chemisch nachgewiesen sind, unter diesen etwa 43 mit einem oder beiden radioaktiven Elementen und gleichzeitig mit seltenen Erden, während in 17 nur Ur oder Th oder beide gefunden sind. Diese letzteren sind aber alles Carbonate, Sulfate, Phosphate usw. meist mit Kristallwasser, also wohl junge Bildungen<sup>2</sup>. Ihnen stehen gegenüber ebenfalls 17 Minerale, in denen nur seltene Erden, kein Ur oder Th festgestellt ist, von diesen sind aber wieder 6 wohl sicher junge Bildungen, 2 zweifelhaft, 9 anscheinend höheren Alters. Läßt man nun die jungen Bildungen und jene zweifelhaften Alters zunächst unberücksichtigt (zusammen  $17 + 6 + 2 = 25$ ), so bleiben von den 77 noch 52 ältere übrig, von denen 43 mindestens ein radioaktives Element

<sup>1</sup> Es ist dabei abgesehen von Varietäten, unsicher bekannten und jenen Mineralien, bei denen nur aus radioaktiven Wirkungen, nicht aber aus der chemischen Analyse, auf einen Gehalt an Th oder Ur geschlossen ist. Über deren Literatur vgl. HÖVERMANN, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. 34. 323 ff. 1912. Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten komplexen Uranminerale findet sich nach dem Ref. in Zeitschr. f. Krist. 56. 639. 1922 bei HESS u. WELLS, Journ. Franklin Inst. 189. (2.) p. 225. 1920.

<sup>2</sup> Auf das junge Alter einiger von diesen ist schon daraus geschlossen, daß in ihnen kein Gleichgewicht zwischen Ur und Ra vorhanden war. Aus dem Verhältnis beider haben MUGUET u. SERVIN (N. Jahrb. f. Min. etc. 1921. II. -127-) das Alter zweier Uranglimmer zu nur 1250 u. 1900 Jahren bestimmt.

neben seltenen Erden führen, das sind also 83 %<sup>1</sup>. Diese Vergesellschaftung ist natürlich bisher schon aufgefallen, aber m. E. nicht hinreichend hervorgehoben. Sie bezieht sich übrigens nicht nur auf das Zusammenvorkommen der fraglichen Elemente in demselben Kristall, sondern auch auf die Paragenese von Mineralen mit seltenen Erden einerseits und radioaktiven Mineralen andererseits; es sei erinnert an die südnorwegischen Gänge (Langesunds-Fjord) Südgrönland und an Madagaskar, wo die zahlreichen radioaktiven Minerale aus einem Gebiet beschrieben sind, dessen Gesteine nach LACROIX<sup>2</sup> den höchsten bisher bekannten Gehalt an Cerit-Erden aufweisen.

Zur Erklärung könnte man annehmen, daß die seltenen Erden Zerfallsprodukte sind, nicht etwa von Th und Ur — denn als solche sind sie nie beobachtet — sondern von andern bisher nicht bekannten radioaktiven Elementen, deren Zerfall praktisch schon vollständig ist, „abgestorbenen“ Elementen, wie sie NERNST (l. c.) nennt, ausgestorbenen, wie sie der Geologe nennen würde (etwa der Elemente No. 85 oder 87 oder höher als No. 92); Ur und Th könnten dabei andere Zerfallsprodukte der letzteren sein. Daß unter den Elementen nicht nur Ur und Th eines radioaktiven Zerfalls fähig sind, wurde schon von RUTHERFORD (l. c. p. 275) vermutet und wird nach NERNST durch die merkwürdigen Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente wahrscheinlich. Die seltenen Erden könnten aber auch durch starke  $\alpha$ -Strahlung von seiten bekannter oder unbekannter Elemente aus andern entstanden sein, welche die letzteren etwa, weil sie mit ihnen isomorph waren, in demselben Kristall begleiteten, und zwar durch weitgehende Zertrümmerung derselben, so daß aus demselben Element gleichzeitig mehrere der seltenen Erden, so wie H und He aus N bei den RUTHERFORD'schen Versuchen, hervorgingen. Hier Aufklärung zu bringen wird zunächst den Physikern obliegen; aber es wird vielleicht nützlich sein, auch die paragenetischen Verhältnisse daraufhin einmal schärfer zu prüfen, als es nach bloßen Literaturangaben bisher möglich ist.

Alter der isotropisierten Minerale. Aus der Analogie ihrer Entstehung mit der der pleochroitischen Höfe ist zu schließen, daß die Isotropisierung außerordentlich große Zeiträume erfordert haben wird. An künstlichen Ur- und Th- und Ra-Salzen sind, soviel mir bekannt, Isotropisierungserscheinungen nicht beobachtet; ebenso-

<sup>1</sup> Von andern Elementen, die mit den genannten auffallend häufig zusammen vorkommen, wären zu nennen: Si, Ti, Zr, Sn, die derselben Gruppe wie Th, und Wo und Mo, die derselben Gruppe wie Ur angehören. Dazu gesellen sich He und Pb als Zerfallsprodukte. Unerwartet häufig erscheint unter den Begleitern auch Be, das nach PIUTTI (Atti R. Acc. Lincei, (5.) 22. P. I. p. 140. 1913) im allgemeinen von He begleitet wird.

<sup>2</sup> LACROIX, N. Jahrb. f. Min. etc. 1921. II. -307-.

wenig an den oben erwähnten geologisch jungen Neubildungen, vielmehr scheinen alle isotropisierten Minerale von hohem geologischem Alter zu sein. Allerdings liegen besondere Untersuchungen nach dieser Richtung bisher kaum vor. Nach ROSENBUSCH (l. c. I, 2, 286) ist die Doppelbrechung in den Orthiten der jungvulkanischen Eruptivgesteine am stärksten, der Zirkon (Azorit) aus den Sanidinit-Auswürflingen der Azoren hat nach OSANN's<sup>1</sup> Mitteilung über seine optischen Eigenschaften noch keine Spur von Isotropisierung, ebenso zeigten mir einige Dünnschliffe und Prismen an jungen Zirkonen vom Laacher See und vom Vesuv (welch letzterer besonders stark radioaktiv sein soll) und an dem (in jugendlicher Zeit jedenfalls stark erhitzten) von Expailly keine Spur von Isotropisierung: Versuche, Orthit vom Laacher See durch einjähriges Bestrahlen mit Radiumbromid optisch zu verändern, waren erfolglos. Indessen weiß man über die Verbreitung radioaktiver Kristalle und ihre Eigenschaften schon in älteren Gesteinen bisher sehr wenig, selbst vom Zirkon liegen darüber kaum Mitteilungen vor; alle anderen radioaktiven Minerale scheinen in jüngeren Gesteinen, die naturgemäß meist Ergußgesteine sind, noch viel seltener als in den älteren zu sein.

Bildungstemperatur. Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der im isotropisierten Kristall noch vorhandenen Keime, während die  $\alpha$ -Strahlung dadurch nicht gesteigert wird. Unveränderlichkeit des Kristalls würde bei jener Temperatur bestehen, bei der die Wachstumsgeschwindigkeit gleich der Zerstörungsgeschwindigkeit ist: da nun letztere jedenfalls in der Natur sehr klein ist, wird der Kristall praktisch bei allen Temperaturen beständig sein, wo seine Wachstumsgeschwindigkeit noch einen merklichen Wert hat<sup>2</sup>. Daraus erklärt sich die Möglichkeit der Bildung der isotropisierbaren Kristalle in ihren z. T. pyrogenen, z. T. pneumatolytischen Begleitern bei einer Temperatur, die die experimentell festgestellte Regenerierungstemperatur vermutlich überschreitet oder ihr nahekommt; ebenso die Möglichkeit der Kristallisation der jugendlichen Umbildungen radioaktiver Minerale (Sulfate usw.) bei wenig erhöhter, und endlich die Kristallisation der künstlichen wasserlöslichen Salze radioaktiver Elemente im Laboratorium selbst bei gewöhnlicher Temperatur: ihre Kristallisationsgeschwindigkeit mag selbst bei gewöhnlicher Temperatur der Zerstörungsgeschwindigkeit weit überlegen sein.

Es zeigt sich also, daß nicht alle radioaktiven Kristalle von vornherein der Selbstzerrüttung verfallen sind, sondern nur jene, bei denen die Temperatur der Umgebung nicht ausreicht, mindestens das Gleichgewicht zwischen Wachstums-

<sup>1</sup> OSANN, N. Jahrb. f. Min. etc. 1887. I. 115.

<sup>2</sup> vorausgesetzt, daß, wenn etwa ein Zerfall der chemischen Verbindung stattfindet, auch ihre Rückbildung bei der herrschenden Temperatur mit einer Geschwindigkeit vor sich geht, die dem Zerfall das Gleichgewicht hält.

und radioaktiver Zerstörungsgeschwindigkeit zu erhalten. Andererseits brauchen auch nicht alle isotropisierten Kristalle, wie schon oben bemerkt, regenerierbar zu sein, auch dann nicht, wenn sie chemischen Änderungen, sei es durch Zn- oder Abfuhr von und nach außen, sei es durch Anhäufung erheblicher Mengen radioaktiver Zerfallsprodukte, nicht unterlegen haben; es können, wenn kristalline Reste fehlen oder weitgehende mechanische Trennungen eingetreten sind, bei der Rückbildung auch nur Aggregate entstehen, wie es nach meinen Beobachtungen bei manchen Orthiten und Gadoliniten, nach BRÖGGER<sup>1</sup> auch bei Yttrotantalit der Fall ist.

Druck und  $\alpha$ -Strahlung. Der oben mitgeteilte Versuch einer Regenerierung von isotropisiertem Gadolinit durch Erhöhung der Temperatur bei gleichzeitig erhöhtem Druck war veranlaßt durch die Erwägung, daß zwar nicht die Intensität der  $\alpha$ -Strahlung, wohl aber die Geschwindigkeit der Rekrystallisation durch den zur Verfügung stehenden Druck merklich beeinflußt werden könnte. Dieser Druck, wie auch der von ADAMS (l. c.) angewandte, war aber zweifellos sehr klein gegenüber dem in größeren Erdtiefen (Millionen von Atm.), so daß die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen scheint, daß die Reaktion, durch die ein radioaktiver Stoff zerfällt, unter dem gewaltigen Druck des Erdinnern sich umkehren kann<sup>2</sup>. Diese Erwägung ist, wie mir scheint, auch von geologischer Bedeutung. Nach den bisherigen Ermittlungen ist der Gehalt des bekannten Teiles der Erdkruste an radioaktiven Stoffen so groß, daß die bei ihrem Zerfall entwickelte Wärmemenge die von der Erde durch Strahlung abgegebene weit übertreffen würde, wenn das Erdinnere einen gleich großen Gehalt haben würde wie die Erdkruste. Daraus hat man wohl geschlossen, daß der Gehalt an radioaktiven Stoffen im Erdinnern also erheblich kleiner sein müsse als in den bekannten Teilen. Das ist aber deshalb wenig wahrscheinlich, weil die radioaktiven Elemente solche von hohem Atomgewicht sind und der Gehalt an solchen nach dem Erdinnern im allgemeinen zunimmt. Dieser Widerspruch kann gehoben werden durch die Annahme, daß die in der Tiefe vorhandenen radioaktiven Stoffe, durch den zunehmenden Druck gewissermaßen außer Tätigkeit gesetzt werden, nicht mehr zerfallen. Die geringen Mengen von Mineralen mit radioaktiven Elementen und seltenen Erden, die man im Gestein der Oberfläche findet, könnten dann gleichsam nur Symptome der unbekanntem Tiefe sein, wie denn RAMSAY und TRAVERS (l. c. p. 572) schon 1898 (4 Jahre vor RUTHERFORD's Zerfallstheorie!) die Vermutung aussprachen, daß diese Minerale, welche seltene Elemente enthalten, einen Teil des Inneren unseres Planeten darstellen.

<sup>1</sup> BRÖGGER, N. Jahrb. f. Min. etc. 1908. I. -356-.

<sup>2</sup> vgl. auch RUTHERFORD, LEVIN, G. F. BECKER nach CLARKE, Data of Geochemistry. p. 320. 1916.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1922

Band/Volume: [1922](#)

Autor(en)/Author(s): Mügge Johannes Otto Conrad

Artikel/Article: [Über isotrop gewordene Kristalle. \(Schluß.\) 753-765](#)