

Beitrag zur Radioaktivität der Minerale

(I. Mitteilung)

von

C. Doelter, k. M. k. Akad., und **H. Sirk**.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 3. März 1910.)

Es handelt sich im folgenden um die Frage der Radioaktivität von Mineralien, bei denen analytisch kein Gehalt an Thor, Uran oder Radium nachgewiesen wurde, mit denen sonst die Radioaktivität bei Mineralen erfahrungsgemäß in Zusammenhang steht, ferner um die Frage, ob die Aktivität der betreffenden Minerale auf Einschlüsse oder auf isomorphe Beimengungen zurückzuführen ist. Die Untersuchung erstreckt sich vorläufig auf Zirkon, Monazit, Flußspat, Baryt, Gadolinit, Zinnstein und Magnetkies.

Untersuchungen über die Radioaktivität von Mineralen sind ebenso alt wie unsere Kenntnis von der Radioaktivität selbst, denn bekanntlich wurden Ende des vorigen Jahrhunderts die verschiedensten Minerale auf ihre Fähigkeit untersucht photographisch wirksame Strahlen auszusenden und die umgebende Luft elektrisch leitend zu machen. Durch chemische Methoden wurden nun im Jahre 1898 von Herrn und Frau Curie aus dem aktivsten Mineral, der Pechblende, zwei neue Elemente, das Radium und Polonium, extrahiert, wobei deren Aktivität als Wegweiser bei der sukzessiven Anreicherung, die man in den einzelnen aus dem Mineral erhaltenen Fraktionen erzielte, benützt wurde.

Die Jahre 1904 und 1905 brachten eine weitere Serie von Arbeiten, die sich mit der Radioaktivität von Mineralen beschäftigten. Sie wurden unternommen, um die Rutherford'sche Desaggregationstheorie der Materie zu prüfen, nach der im

allgemeinen der Radiumgehalt eines Minerals der in ihm enthaltenen Uranmenge proportional sein muß, und ergaben im wesentlichen deren Bestätigung. Unter diesen Arbeiten sind die wichtigsten die von Mc. Coy,¹ Eve,² Boltwood³ und Strutt.⁴

Mc. Coy fand, daß die Radioaktivität der Minerale ihrem Urangehalt proportional ist. Boltwood und Strutt bestimmten die relativen Mengen der Radiumemanation, die aus den einzelnen Mineralen entwickelt wird, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Luft, in welcher diese verteilt war, und fanden, daß die so gefundenen Emanationsmengen und daher auch der Radiumgehalt dem Gehalte an Uran proportional ist. Eve bestimmte den Radiumgehalt von Uranerzen, indem er die Intensität der von derben Stücken ausgesandten γ -Strahlen untersuchte. Die Resultate, die er auf diesem Wege erhielt, stimmten mit denen, die sich aus der Messung der Emanation ergaben, vortrefflich überein.

Goldschmidt⁵ zeigte in seinen Arbeiten, wie die Messung der Aktivität von Mineralen als diagnostisches Hilfsmittel in der Mineralogie verwertet werden kann.

Kolbeck und Uhlich⁶ untersuchten die Radioaktivität verschiedener Minerale auf photographischem Wege, auf dem auch Campbell⁷ sowie Levin und Ruer⁸ und auch E. Henriot und G. Varon⁹ die Radioaktivität von Kalium untersuchten. Wir übergehen die übrigen Arbeiten, bei denen auf photographischem Wege Radioaktivität konstatiert wurde.¹⁰

Herr und Frau Curie maßen die der Luft von den betreffenden Substanzen erteilte elektrische Leitfähigkeit, indem

¹ H. N. Mc. Coy, Ber. der Deutschen chem. Ges. (1904), p. 2614.

² A. S. Eve, Am. Journ. Science (Silliman), 22, 4 und 477.

³ B. B. Boltwood, Phil. Mag., April 1905.

⁴ R. I. Strutt, Proc. Roy. Soc., 2. März 1905.

⁵ Moritz Goldschmidt, Zeitschrift für Krystallographie, Bd. 44, p. 545 (1907); Bd. 45, p. 490 (1908).

⁶ Zentralblatt f. Mineralogie, Jahrg. 1904, p. 206.

⁷ Proc. Cambridge Phil. Soc., XIV, p. 211, Jahrg. 1907.

⁸ Physik. Zeitschrift, Bd. 10, p. 576 (1909).

⁹ C. R., Bd. 149, p. 30 (1909).

¹⁰ Bezüglich einer Arbeit von J. Knett, Cf. p. 189.

sie das auf einer Platte ausgebreitete Material auf einer konstanten elektrischen Spannung erhielten und die auf eine wenige Zentimeter entfernte, parallele, gleichgroße Platte in einer bestimmten Zeit übergehende Elektrizitätsmenge bestimmten, indem sie diese durch eine gemessene Elektrizitätsmenge kompensierten, die in der betreffenden Zeit durch Deformation eines piezoelektrischen Quarzes freigemacht wurde. Außerdem wandten sie noch eine andere Methode an, bei der die Radioaktivität mittels eines Elektroskopes gemessen wurde. Die zu untersuchende Substanz befand sich auf einer geerdeten Platte, der in Entfernung von wenigen Zentimetern eine Platte parallel gegenübergestellt war, die mit dem Blättchen eines geladenen Elektroskops leitend verbunden wurde. Aus der Beschleunigung des Abfalls der Spannung im Elektroskop, der auch ohne Anwesenheit einer aktiven Substanz erfolgt (sogenannte natürliche Leitfähigkeit), ergab sich die Aktivität des untersuchten Materials. Nach derselben Methode arbeitete auch Mc. Coy und Goldschmidt. Wie dieser angibt, muß, um nach dieser Methode quantitative Bestimmungen ausführen zu können, die zu untersuchende Substanz so stark aktiv sein, daß durch sie die natürliche Leitfähigkeit mindestens auf das Dreifache erhöht wird. Das trat bei unseren nach ähnlicher Methode ausgeführten Messungen nur in seltenen Fällen ein, sie können daher nicht in quantitativer Hinsicht verwertet werden, was bei unseren Versuchen oft schon durch die geringe Menge des zu Gebote stehenden Materials verhindert worden wäre.

Die von uns zur Bestimmung der Radioaktivität verwandte Methode war die von Meyer und Schweidler¹ angegebene (cf. l. c. p. 764, Fig. 1). Es wird dabei die zu untersuchende Substanz mit den geladenen Teilen des Elektroskops in Verbindung gebracht und die Beschleunigung, die seine Entladung dadurch erfährt, gemessen. In den Blättchenträger eines Exner'schen Elektroskops mit Spiegelskala wurde ein Tischchen mit kreisförmiger Platte ($d = 8 \text{ cm}$) eingesetzt, die den auf den Hals

¹ Meyer und Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen, I. Math.-naturw. Klasse, Bd. 93, p. 763 (1904).

des Elektroskops angebrachten Teller um 4 *cm* überragte. Auf den Teller wurde ein Blechtopf aufgesetzt, der ebenso wie der Teller geerdet war; auf das Tischchen wurde eine zylindrische Glasschale (innerer Durchmesser = 5·7 *cm*, Höhe = 1 *cm*) gestellt, in welche die zu untersuchenden Substanzen eingebracht wurden. Wenn nichts weiter erwähnt, wurde die Substanz als gesiebtes Pulver verwendet und bedeckte bei der Messung den Boden der Schale vollständig in der Höhe von zirka 2 *mm*. Die Glasschale war außen mit Stanniol überklebt, von dem einige Streifen über den Rand der Schale in deren Boden eingeführt wurden.

Bei den Messungen wurde immer mit Potentialen gearbeitet, die einem Ausschlage von 130 bis 150 Teilstrichen entsprachen. Er wurde immer an einem Blättchen des Elektroskops abgelesen. Seine Größe war dem Potential proportional. Es wurde nun die Zeit für den Spannungsabfall von 150 bis 130 des mit der Substanz beschickten Elektroskops gemessen und mit der Zeit verglichen, die ohne Substanz, durch sogenannte natürliche Leitfähigkeit, für diesen Spannungsabfall notwendig war. Die erstere Zeit wird im folgenden (cf. p. 187) mit *M*, die letztere mit *L* bezeichnet und in Minuten ausgedrückt. Diese Messung der natürlichen Leitfähigkeit wurde zwischen den einzelnen Messungen mit Mineralen mehrfach wiederholt. In einigen Fällen wurde der natürliche Spannungsabfall nur durch 10 Minuten verfolgt, wobei die Spannung bis durchschnittlich 135 fiel, und daraus die zum Abfall bis 130 nötige Zeit berechnet. Die so erhaltenen Werte von *L* sind mit einem Stern (*) bezeichnet.

Wir gehen nun zur Besprechung der einzelnen Minerale und der erhaltenen Resultate über.

Minerale der Zirkongruppe.

Es handelt sich nun um die Frage, ob auch reiner Zirkon, der frei von Einschlüssen ist, Radioaktivität zeigt oder nur verunreinigter, wobei besonders die Unterschiede zwischen grünem Zirkon und rotem Hyazinth sowie dem gewöhnlichen undurchsichtigen Zirkon in Betracht kommen.

Aus der vorhandenen Literatur geht hervor, daß eine Anzahl von braunen Zirkonen,¹ die ja auch bei der Analyse Thor- und Urangehalt zeigen, radioaktiv sind, nämlich die Zirkone von Nord-Carolina, Virginia und der Malakon von Hiterö.

Uran- und Thorgehalt des Zirkons. Einen bedeutenden analytisch nachweisbaren Gehalt an Uranoxyd zeigen die Zirkone von Rockport (Massachusetts) (analysiert durch Knowlton), von Monte Antero (analysiert von Genth), von Mino (Japan) (analysiert von Tamura). Der Gehalt ist sehr bedeutend.² Thoriumoxyd zeigt der Zirkon von Königshain und der von Alve (Alvit). Einige enthalten auch Yttriumoxyd und Ceroyd (Königshain, Alve, Monte Antero, Rockport), aber auch in ceylonischen Zirkonen wurde Yttriumoxyd konstatiert. Demnach zeigen viele Zirkone Gehalt an Uranoxyd, Thoroxyd, Ceroyd und Yttriumoxyd. Leider ist meistens nicht angegeben, ob es sich, wie man vermuten kann, in vielen Fällen nicht um mechanische Beimengungen durch eingewachsene andere Minerale handelt oder ob eine isomorphe Beimengung vorliegt. Es existieren sehr wenig mikroskopische Untersuchungen von Zirkonen und die Analysen stammen auch zum Teil aus einer Zeit, in der man auf die Reinheit des Materials keinen Wert legte. Der Zirkon ist für unsere Untersuchungen besonders wichtig, weil Joly³ u. a. wahrscheinlich zu machen suchten, daß Zirkoneinschlüsse die pleochroitischen Höfe in Biotit, Cordierit und anderen Mineralen verursachen. Mügge⁴ gelang es auch tatsächlich, künstlich ähnliche Höfe zu erzeugen, indem er das hochaktive Radiumbromid direkt auf die Minerale auflegte.

Es gibt bekanntlich sehr verschiedene Zirkone, die sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch spezifisches Gewicht, Brechungsexponenten und Durchsichtigkeit unterscheiden. Die Unterschiede im spezifischen Gewicht sind enorm,

¹ Strutt, Proc. Roy. Soc., 1904, 73 (1905).

² Siehe Hintze, Mineralogie, p. 1667, und Phil. Mag., 1910, vol. 19, p. 327.

³ Phil. Mag., März 1897.

⁴ Zentralblatt f. Mineralogie, 1909, 71, 113, 142.

4·04 bis 4·74.¹ Dieses verändert sich nun, ebenso wie die optischen Eigenschaften beim Glühen, aber eigentlich chemische Unterschiede lassen sich nicht erkennen; das geringste spezifische Gewicht hat der grüne Zirkon, das höchste ein farbloser. Wenn Einschlüsse und Poren vorhanden sind, ist das spezifische Gewicht kleiner. Glühen des betreffenden Materials erhöht es. Was die Natur des Färbemittels der Zirkone anbelangt, so haben die grünlichen jedenfalls ein anderes Färbemittel als die braunen Zirkone oder die roten Hyazinthe. In ersteren ist neben dem Eisen vermutlich Chrom² vorhanden, das vielleicht diese Färbungen zum Teil verursacht. Nach Spezia³ wäre der Eisen-gehalt das Färbemittel im Hyazinth, aber nach Untersuchungen von Doelter läßt sich dies nicht aufrecht erhalten, sondern es dürfte ein kolloides Färbemittel, dessen Natur noch unklar ist, mitwirken. Über das Verhalten des Zirkons bezüglich Farbänderungen beim Glühen in verschiedenen Gasen findet man Angaben bei Spezia,³ K. Simon⁴ und Doelter⁵ und ferner auch bei W. Hermann.⁶ Daß der braune Zirkon sich bei Radiumbestrahlung anders verhält als der grüne, hat einer von uns nachgewiesen⁷ und auch gefunden, daß bei gelbgrünen und grünen Zirkonen ein anderes Färbemittel vorliegt als bei braunen und dem als Edelstein verwendeten Hyazinth von roter Farbe.

Grüner Zirkon von Ceylon. Der grüne Zirkon von Ceylon nimmt bekanntlich infolge einiger verschiedener physikalischer Eigenschaften eine Ausnahmstellung ein.⁸ Er hat ein anderes spezifisches Gewicht, 4·04 bis 4·3 nach Köchlin,

¹ Nach Köchlin, Tschermak's Mineralogische Mitteilungen, Bd. 22, p. 370.

² Hermann, Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 65, p. 382 (1908).

³ Zeitschrift f. Krystallographie, I, p. 399 (1877). Atti Ac. Tor., 1899, 34, 906.

⁴ N. Jahrbuch f. Mineralogie, Beilage, Bd. 26, p. 249 (1908).

⁵ Sitzungsberichte d. kais. Akademie, Bd. 117, p. 1282 (1908).

⁶ Zeitschrift f. anorg. Chemie, Bd. 65, p. 382 (1908).

⁷ C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden, Steinkopf, p. 39 (1910).

⁸ Stefanovič, Zeitschrift f. Krystallographie, Bd. 37, p. 642, Jahrg. 1903.

die grüngelben sind schwerer als die reingrünen. Hlawatsch¹ fand bei gelbgrünen Zirkonen ein spezifisches Gewicht 4·44, einen schönen Zonenbau, wobei Kern und Hülle verschiedene Doppelbrechung besitzen. Stefanovič fand, daß es zweiachsige grüne Zirkone vom spezifischen Gewicht 4·3 gibt, die durch Glühen in den einachsigen normalen Zirkon vom spezifischen Gewicht 4·7 übergeführt werden können.

Hyazinthe von Ceylon und von Espailly (Frankreich).

Es wurden durchsichtige Krystalle von Hyazinth aus Espailly (Frankreich) und Ceylon sowohl in natürlichen Körnchen, die den Boden der Schale vollkommen bedeckten, als auch im gepulverten Zustande untersucht; außerdem noch ein schön durchsichtiger Zirkon aus Ceylon, bei dem nur einige bohngroße Krystalle vorhanden waren, die den Boden der Schale nur zu einem Viertel bedeckten. Ebenso wurde ein Zirkon von Miasz, der undurchsichtig war, untersucht. Alle diese Proben erwiesen sich als inaktiv, d. h. sie beschleunigten den durch natürliche Zerstreung bewirkten Abfall des Elektroskops nicht. Dasselbe zeigte sich bei einem monazithaltigen norwegischen Zirkon.

Grüner Zirkon. Das Material wurde bei der mikroskopischen Untersuchung rein befunden, insbesondere fehlten undurchsichtige Partien, die als Einschlüsse bekannter radioaktiver Mineralien zu deuten wären. Als Pulver ergab er $M = 5·5$ und $5·6$ bei einem $L^* = 16·2$. Er bewirkte also fast eine Verdreifachung der natürlichen Leitfähigkeit. Außerdem wurde er in natürlichen bohngroßen Krystallen, die dicht aneinander auf den Boden der Schale gelegt wurden, untersucht und ergab dabei $M = 5·9$. Diese Zahl erscheint um zirka 10% kleiner als die am Pulver beobachtete; das erklärt sich aber daraus, daß der Boden der Schale nicht vollkommen durch die dicht aneinander anliegenden Krystalle bedeckt wurde, und es erscheint daher ganz gut möglich, auch am ungepulverten Material derartige Untersuchungen auszuführen, was besonders

¹ Köchlin, Tschermak's Min.-petr. Mitteilungen, Bd. 22, p. 370, Jahrg. 1909.

bei kostbaren Substanzen (Edelsteinen) wichtig sein wird. Um sich ein Urteil über die Stärke der hier beobachteten Aktivität zu bilden, wurde nach dem von Meyer und Schweidler¹ für die Messung von Absolutwerten der Aktivität ausgearbeiteten Verfahren die der Luft durch Uranyl-nitratlösung von bestimmtem spezifischen Gewicht erteilte Leitfähigkeit gemessen. Eine Lösung vom spezifischen Gewicht $S = 1.23$, die 9 mm hoch in eine Schale von den geschilderten Dimensionen eingefüllt worden war, bewirkte ein $M = 1.5$ bei einem $L = 13.2$.

Im Gegensatz zu den p. 187 untersuchten Mineralen zeigte sich unreiner roter natürlicher Zirkonsand aus Chile aktiv. Wenn die Schale mit der Substanz beschickt worden war, ergab sich für den erwähnten Spannungsabfall von 150 bis 130 die Zeit $M = 9.1$. Hingegen war für diesen Abfall bei leerer Schale die Zeit $L^* = 14.3$ erforderlich. Ebenso erwies sich brauner Zirkonsand aus Lauterbach (Böhmen) als aktiv. Mit dieser Substanz konnte der Boden der Schale nur fast vollkommen in geringer Höhe zu zirka $\frac{1}{2}\text{ mm}$ bedeckt werden. Es ergab sich $M = 7.6$ und 7.5 bei einem $L = 15.5$. Unter dem Mikroskop stellte sich dann heraus, daß ein Gemenge von weißen und gelbgrünen Zirkonkrystallen, Saphiren und nicht näher bestimmbar undurchsichtigen Erzen (Titan-eisen?) vorlag. Man kann daher nicht angeben, ob der gelbgrüne Zirkon Träger der Radioaktivität ist oder die Verunreinigungen.

Von weiteren Mineralen der Zirkongruppe wurden Zirkonoxyd ZrO_2 , Rutil TiO_2 , Zinnstein und außerdem auch Titanit untersucht.

Baddeleytähnliche, dunkelgraue Zirkonoxyside Favas² aus Minas Geraes in Brasilien erwiesen sich als aktiv. Sie ergaben in einer Schichtdicke von 3 mm $M = 6.4$ und 6.1 . Dabei war $L^* = 13.3$. Im Anschlusse daran wurde chemisch reines Zirkonoxyd (*Zirkonium oxydatum* E. Merk) geprüft und inaktiv gefunden. Ein Rutil von Malonitz (Böhmen)

¹ Meyer und Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen, II., Sitzungsberichte d. kais. Akademie, Bd. 113, p. 1061 (1904).

² Hussak und Reitinger, Zeitschrift f. Krystallographie, Bd. 37, p. 566 (1903), erwähnen keinen Thor- und Urangehalt.

wurde inaktiv gefunden, ebenso Zinnstein aus Banca (Indien). Ferner wurden zwei Krystallplatten von Titanit aus Pfitsch untersucht, sie ergaben keine Aktivität, doch wollen wir in einer späteren Abhandlung auf diesen Punkt noch einmal zurückkommen.

Monazit.

Diamantführender Monazitsand aus Bahia (Brasilien) erwies sich, wie zu erwarten, als stark aktiv, er ergab $M = 7.1$ und 7.8 bei einem $L^* = 13.3$. Das Material bestand nicht aus reinem Monazit.

Ferner wurde ein Monazitkrystall von Moss (Norwegen) untersucht. Er war vor der Messung mit Paraffin bekleidet worden mit Ausnahme einer gut ausmeßbaren Orthopinakoidfläche vom Flächeninhalt 9.1 cm^2 . Er ergab ein $M = 2.7$ und 3.0 bei $L = 14.2$. Der Monazit war nicht ganz rein, er enthielt braune, undurchsichtige Einschlüsse; indessen muß die Radioaktivität nicht sicher auf Rechnung dieser Einschlüsse geschrieben werden, da ja eine isomorphe Beimengung von Thoriumorthophosphat auch möglich wäre und auch in einigen Monaziten mit Recht angenommen wird. Allein dies ist doch noch nicht entschieden, da nach Penfield¹ die Monazite öfters Einschlüsse von Thorit oder vielmehr von seinen Umwandlungsprodukten enthalten. Ähnliches beobachtete auch O. Mann.² Es wird sich die Notwendigkeit ergeben, die Monazite in dieser Hinsicht weiter zu untersuchen, insbesondere nach Entfernung etwaiger Thoriteinschlüsse, um zu entscheiden, ob die Radioaktivität des Monazits eine erborgte ist oder der Substanz in Wirklichkeit zukommt

Baryte.

Da von Knett³ an den Barytkrystallen der Karlsbader Thermen auf photographischem Wege Radioaktivität konstatiert wurde, wurden verschiedene Sorten von verschiedenem Vorkommen untersucht. Es wäre nämlich bei der Isomorphie von BaCl_2 mit RaCl_2 möglich, daß auch im schwefelsauren Baryt

¹ Am. Journ., 24, 250 (1882), ferner 36, 317 (1888).

² Inaugural-Dissertation, Dresden 1904.

³ Sitzungberichte der kais. Akad., Bd. 113, p. 753.

etwas Radium vorkommt; allein Baryte von Rabenstein (Tirol), Pörschach, Mies, Brixlegg (letzterer Sr-haltig) erwiesen sich inaktiv.

Flußspat.

Ein aus Grönland stammender derber, stark verunreinigter, yttriumhaltiger Flußspat, der radioaktiv sein soll, ergab auch tatsächlich $M = 9.0$ bei $L = 16.4$. Wir unterwarfen einen dunkelviolett gefärbten Flußspat von Schlaggenwald der Untersuchung, konnten aber keine Radioaktivität konstatieren. Es ist dies merkwürdig, weil die Färbung wahrscheinlich durch Radiumstrahlen hervorgebracht wird und man daher Einschlüsse radioaktiver Substanzen vermuten könnte. Hingegen erwies sich Stinkflußspat aus Wölsendorf aktiv (Schichtdicke $= 3.5 \text{ mm}$). Er ergab $M = 11.0$ bei $L = 16.4$.

Schließlich sei erwähnt, daß eine Krystallgruppe von Magnetkies von Loben in Kärnten auch auf ihre Aktivität untersucht wurde. Es ließ sich keine Aktivität bestimmt konstatieren, doch behalten wir uns vor, auf diese Frage später zurückzukommen.

Resultate.

Zirkon zerfällt in mehrere Varietäten. Die grünen, reinen sind radioaktiv, die untersuchten reinen roten und braunen nicht. Es läßt sich vorläufig nicht entscheiden, ob die undurchsichtigen braunen Zirkone wie die grünen ihre Aktivität einer isomorphen Beimengung von Thoriumoxyd verdanken oder einer Verunreinigung. Monazit ist vielleicht kein radioaktives Mineral, sondern durch Beimengungen von Thorit radioaktiv geworden. Ferner wurden Rutil, Zinnstein, Baryte u. a. untersucht und erwiesen sich als inaktiv. Von Flußspaten erwiesen sich einige als aktiv.

Der physikalische Teil dieser Arbeit wurde im II. physikalischen Institute der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt. Für Überlassung des Arbeitsplatzes sprechen wir Herrn Prof. Mach unseren verbindlichsten Dank aus. Die untersuchten Minerale wurden uns größtenteils vom k. k. Naturhistorischen Hofmuseum Wien freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Direktor Berwerth unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [119](#)

Autor(en)/Author(s): Doelter Cornelius, Sirk H.

Artikel/Article: [Beitrag zur Radioaktivität der Minerale \(I. Mitteilung\) 181-
190](#)