

Uran- und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin

Von

Etel Kemény

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1941)

Einleitung.

Eine Untersuchung des Uran- und Radiumgehalts von Steinsalz- und Sylvinproben war im Hinblick auf den Heliumgehalt dieser Minerale wünschenswert. Auf Helium sind diese schon oft und an verschiedenen Stellen untersucht worden, wobei sich sehr interessante Ergebnisse zeigten. Aus einer Zusammenstellung von B. Karlik (1) sieht man, daß die gefundenen Werte sehr verschieden sind. So erhielt R. J. Strutt (2), der als erster im Jahre 1908 diese Untersuchungen durchführte, einen Heliumgehalt von $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ Steinsalz, S. Valentiner (3) einen von 10^{-6} , während die von F. Paneth (4) gefundenen Werte 10^{-7} bis 10^{-8} cm^3 pro Gramm Steinsalz betragen. Die letzten Heliumuntersuchungen von F. Koczy (5) ergaben alle einen Heliumgehalt von 10^{-6} cm^3 für 1 g Salz. Die Werte für Sylvin sind durchwegs um eine Größenordnung höher.

Mit diesen Bestimmungen ergab sich nun auch die Frage, wie man dieses Heliumvorkommen erklären sollte. Die nächstliegende Erklärung für ein Heliumvorkommen in einem festen Mineral ist die durch radioaktive Entstehung. Die Alphateilchen aus radioaktiven Elementen wandeln sich durch Einfangen von Elektronen in neutrale Heliumatome um. Zu dieser Erklärung des Heliumvorkommens wird man gezwungen, da man noch nie ein Eindringen von Helium in eine feste Substanz beobachten konnte. Zur Prüfung dieser Erklärung wurden nun die radioaktiven Verunreinigungen untersucht. Strutt hat im Anschluß an seine Heliumuntersuchung den Radiumgehalt gemessen, und zwar fand er für Steinsalz $2.4 \times 10^{-14} \text{ g Ra}$ pro Gramm Salz und für Sylvin $0.73 \times 10^{-14} \text{ g}$, wobei aber aus der Arbeit nicht hervorgeht, ob es sich um Untersuchungen mehrerer Proben oder nur

einer einzigen handelt. Strutt meinte nun, daß es unwahrscheinlich sei, daß das Heliumvorkommen durch die kleinen Spuren der Radium- und Uranmengen erklärt werden könnte. Seither ist das „rätselhafte Vorkommen“ des Heliums in den natürlichen Alkalihalogeniden öfters diskutiert und insbesondere von O. Hahn eine Erklärung vorgeschlagen worden (6). Es muß aber betont werden, daß für primäres Steinsalz (Alter etwa 10^8 Jahre) bezüglich der Strutt'schen Werte kein Widerspruch vorliegt, wie B. Karlik zeigte. Das gilt aber eben nur für ein primäres Steinsalz, während viele Bildungen als sekundär angesehen werden müssen, für die man dann ein viel kleineres Alter — 10 bis 60 Millionen Jahre — einsetzen muß. Ebenso ist bei Sylvin der von Strutt gefundene Radiumgehalt keine Erklärung für die festgestellte Heliummenge. Überdies ist Sylvin immer als Sekundärbildung aufzufassen. Strutt war geneigt, im Hinblick auf die Radioaktivität des Kaliums dieses Element zur Erklärung des Heliumwertes heranzuziehen.

Um nun Klarheit in die Frage zu bringen, ob das Heliumvorkommen aus radioaktiven Verunreinigungen zu erklären ist oder nicht, war es wichtig, an einer größeren Zahl von Salzproben unter Berücksichtigung der geologischen Umstände den Radiumgehalt zu messen. Es wäre ja denkbar, daß die Strutt'schen Werte etwa zu niedrig liegen könnten und durch einen höheren Wert das ganze Heliumproblem mit einem Schlag erklärt werden könnte. Wenn der Gehalt aber andererseits wirklich so klein ist, so ist er jetzt leichter zu erfassen, da seit den Strutt'schen Bestimmungen im Jahre 1908 die Meßmethode schon viel verfeinerter ist. So können nun kleine Radiummengen durch ihre Emanation gemessen werden mit Anordnungen, wie sie H. Mache und G. Haldauer (7), Paneth und Koeck (8) oder R. D. Evans (9) angeben.

Aber auch Uranbestimmungen können jetzt herangezogen werden. Strutt hat aus seinen Radiumwerten unter der Voraussetzung, daß radioaktives Gleichgewicht herrscht, den Uranoxydgehalt pro Gramm Salz ausgerechnet; es ergab sich für Steinsalz 7×10^{-8} und für Sylvin $2 \cdot 15 \times 10^{-8} \text{ g U}_3\text{O}_8$ pro Gramm Salz. Diese Mengen sind erst seit einigen Jahren nach Ausarbeitung einer Mikromethode direkt erfaßbar. Mit diesem empfindlichen Urannachweis, der von F. Hernegger (10) und F. Hernegger und B. Karlik (11) ausgearbeitet wurde, ist es möglich, Mengen bis zu 10^{-10} g Uran nachzuweisen. Auf Grund dieser hohen Empfindlichkeit braucht man zur Untersuchung nur sehr wenig Ausgangsmaterial. Nach den Strutt'schen Werten war zu erwarten,

daß man schon aus einigen Gramm Probe den Urangehalt genau bestimmen kann, während man zu einer genauen Radiumbestimmung fast 1000mal mehr Material benötigt. So ist es möglich, den Urannachweis auch an solchen Proben, von denen nur wenig Material vorhanden ist, beispielsweise blauen Proben, durchzuführen.

Wie schon erwähnt, sind seit der Bildung der primären Salzlagerstätten aus dem Zechsteinmeer ungefähr 2×10^8 Jahre vergangen, während das sekundär gebildete Steinsalz ein geringeres geologisches Alter besitzt, nämlich 10 bis 60 Millionen Jahre. Aber doch ist auch diese Zeit sehr groß gegenüber der Halbwertszeit des langlebigsten Zwischenprodukts der Uran-Radiumreihe, des Ioniums, das die Zeit, nach der das radioaktive Gleichgewicht hergestellt ist, bestimmt. Aus diesem Grunde und da in den letzten geologischen Epochen keine Einflüsse, die die radioaktiven Elemente wieder entfernt haben, in den Salzlagerstätten aufgetreten sind, kann man annehmen, daß zwischen Uran und Radium in den primären als auch sekundären Salzen radioaktives Gleichgewicht herrscht, so daß wohl Radium als auch Uranbestimmungen zum Ziel führen. Auch Strutt hat unter dieser Annahme seinen Uranoxydwert aus dem Radiumgehalt errechnet.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun eine Anzahl von Steinsalzproben, dann ein Sylvin und zwei Carnallite auf ihren Radium- und Urangehalt untersucht, um zu sehen, ob das Heliumvorkommen aus dem Uran- und Radiumgehalt zu erklären ist. Dabei wurde beachtet, welchen Salzlagerstätten und welchen Bildungen die Proben angehörten. Auch die Frage des radioaktiven Gleichgewichts wurde dabei in Betracht gezogen.

Radiumbestimmung.

Da man in Steinsalz und Sylvin mit Radiummengen zu rechnen hat, die an der Grenze des Nachweisbaren liegen, war es notwendig, eine sehr empfindliche Meßmethode anzuwenden. Eine solche ist die von G. Halledauer (7) angegebene, wobei noch vorteilhafte Änderungen angebracht wurden. Die beiden Ionisationskammern, die man getrennt vom Elektrometer aufladen ließ, waren in Kompensationsschaltung (13), während G. Halledauer und Paneth und Koeck (8) die Ionisationskammern getrennt nacheinander mit dem Elektrometer in Verbindung brachten. Die Kompensationsmethode hat den Vorteil, daß die natürliche Aufladung eliminiert wird, da an die Kammern eine entgegengesetzte Spannung von 150 Volt angelegt wird.

Bei der verwendeten Anordnung erhielt man für eine Elektrometerempfindlichkeit von 60 Skalenteilen pro Volt und für eine Aufladzeit von einer halben Stunde für $2.64 \times 10^{-13} g$ Ra einen Ausschlag von 1 Skalenteil, was noch zu erfassen ist, da die Schwankungen der natürlichen Zerstreung, bzw. ihrer Differenzen in den beiden Kammern, im allgemeinen kleiner sind.

Zur Messung wurden die Proben gelöst und in Glaskolben eingeschlossen, wobei die Enden der Kolben abgeschmolzen wurden, um das die Emanation stark absorbierende Hahnfett zu vermeiden. Die Emanation, die sich aus der Lösung nachgebildet hatte, wurde stets in die an negativer Spannung befindliche Kammer gepumpt.

Die Apparatur wurde mit einer Lösung von $RaCl_2$, die $1.01 \times 10^{-11} g$ Ra enthält, öfters geeicht.

Von den zu untersuchenden Proben wurden 40 bis 70 g frisch gelöst. Da es sich um reine Steinsalzproben handelte, waren sie im allgemeinen restlos im Wasser löslich. In Tabelle 1 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Alle Proben, von denen uns die ersten sieben von Dr. D'Ans von der Kaliforschungsanstalt, Berlin, in freundlicher Weise überlassen wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten, stammen aus bekannten Salzlagerstätten. So stammen die ersten fünf Proben aus dem Werragebiet, und zwar aus der Hauptschlottenzone Heiligenroda. Sie stehen in geologischer Hinsicht in engem Zusammenhang. Probe 11 ist das obere, primäre Salzgestein, an das sich eine Umwandlungszone anschließt. Probe 12 hingegen bildet den Übergang von der Randzone zum sekundären, viel jüngeren grobspätigen farblosen Steinsalz. Die Probe 14 ist ein Carnallit (sekundär) aus der Mitte der Zone, anschließend an Probe 13, einem blauen Steinsalz, das aber nicht auf Radium, sondern nur auf Uran untersucht werden konnte. Probe 15 endlich ist grobspätiges sekundäres Steinsalz, das sich am Rande an Probe 13 und 14 anschließt. Im Carnallit B, der aus derselben Zone stammt, waren zum Teil Steinsalzwürfel eingebettet. Alle diese Proben zeigen mit Ausnahme des Carnallits 14 fast den gleichen Radiumgehalt. Da davon keine zweite Probe frisch gelöst und gemessen wurde, kann der Wert nicht als bestätigt angesehen werden.

Das jüngere Steinsalz aus Staßfurt, das aus einer hangenden Strecke stammt, besteht aus gelben, durchaus nicht klaren Kristallen. Auch war nicht die ganze Probe in Wasser löslich. Die erste Untersuchung dieser Probe ergab einen Radiumgehalt von $4.1 \times 10^{-14} g$ Ra/g Steinsalz. Da dieser Wert ziemlich

Tabelle 1.

Probe		Verarbeitete Menge	10^{-14} g Ra in 1 g Probe
Probe 11	Heiligenroda, oberes Steinsalz (primär)	71 g	0·6
Probe 12			
Probe 14			
Probe 15			
Probe B	Heiligenroda, Carnallit	45 g	0·6
jüngeres Steinsalz	Staßfurt	45 g	(4·1)
		45 g	1·1
älteres Steinsalz	Staßfurt	58 g	0·5
Steinsalz	Friedrichshall (sekundär)	40 g	1·7
Steinsalz	Staßfurt (sekundär)	50 g	1·6
Sylvin			

groß ist gegenüber den anderen gefundenen Werten, wurden nochmals 45 g gelöst und auf ihren Radiumgehalt geprüft. Dies ergab $1·1 \times 10^{-14}$ g Ra/g Salz. Es ist anzunehmen, daß das erste Mal eine kleine Verseuchung den Wert gefälscht hat.

Das ältere Steinsalz aus Staßfurt, aus 63 Meter unter der Polyhalitregion, besteht aus schmutzigweißen Kristallen mit einer grauen Ader. Beim Lösen der Probe blieb auch ein weißlich pulveriger Rückstand, der zurückgewogen wurde, so daß wirklich nur das Natriumchlorid zur Messung kam. Mit der zweiten Untersuchung des jüngeren Steinsalzes ergibt sich zwischen älterem und jüngerem kein Unterschied im Radiumgehalt.

Das weiße, sekundäre Steinsalz aus Friedrichshall besteht aus glasklaren Steinsalzkristallen, die weder einen Farbschimmer noch irgendwelche Einschlüsse zeigten.

Die zwei letzten Proben stammen aus einer Stufe aus Kleinschierstedt bei Staßfurt, und zwar von einem Stück, das in der Reihenfolge weißes Steinsalz, blaues und Sylvin verwachsen ist. (Eine Abbildung dieses Stückes befindet sich in den Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 298, Fig. 10, auf Tafel II.) An der blauen Steinsalzprobe konnte keine Radiumuntersuchung

gemacht werden, da wenig Material vorhanden und dieses zu kostbar ist, um mindestens 40 g zur Verarbeitung zu nehmen.

Die gefundenen Werte zeigen, daß der von Strutt mit 2.4×10^{-14} g Ra/g Steinsalz gefundene Wert voraussichtlich zu hoch ist, da sämtliche von uns untersuchten Proben bedeutend niedrigere Werte ergeben, wobei zu betonen ist, daß sie den verschiedensten Fundstätten entstammten und sowohl primäre wie sekundäre Bildungen darstellten. Der Strutt'sche Wert beruht vermutlich auf Spuren radioaktiver Substanzen, die zufällig von außen hinzugekommen sind.

Uranbestimmung.

Da die Radiumbestimmungen Werte in der Größenordnung von 10^{-15} g Ra/g Probe ergeben haben, die trotz der empfindlichen Messung nach der Emanationsmethode schon an der Grenze des Nachweisbaren liegen und möglicherweise so wie der Strutt'sche Wert noch zum Teil auf äußere radioaktive Verunreinigungen zurückgeführt werden könnten, wurden nun auch die Uranbestimmungen mit der von F. Hernegger und B. Karlik (11) ausgearbeiteten Methode herangezogen. Diese Methode erfaßt einen Urangehalt von 10^{-10} g, was einem Radiumgehalt von 3.4×10^{-17} g Radium entspricht, also einem Wert, der noch um 4 Größenordnungen unter dem direkt mit der Emanationsmethode meßbaren liegt.

So kann man, wie schon früher erwähnt, auch von einer kleineren Materialmenge ausgehen. Das war in diesem Falle sehr günstig, da besonders von den wertvollen, verfärbten Proben wenig Material vorhanden war, so daß es nicht möglich war, eine Radiumbestimmung durchzuführen. Daher war man allein auf die Uranbestimmung angewiesen, wollte man den Gehalt an den radioaktiven Verunreinigungen dieser Proben kennenlernen.

Die erwähnte Methode beruht auf der Fluoreszenz des Urans im Natriumfluorid. Zur Untersuchung wurden meist 20 g des Minerals verwendet.

Bei der Verarbeitung der Carnallite wurde das Magnesium durch Hinzugabe von Ammonchlorid in Lösung gehalten, damit der uranhaltige Rückstand auch frei von diesem Element blieb, obwohl Magnesium keinen störenden Einfluß auf die Fluoreszenz hat (12).

Nach den Radiumbestimmungen war ungefähr zweimal 10^{-8} g U/g Steinsalz zu erwarten. Da die erste Uranbestimmung bereits bedeutend weniger, nämlich nur 6×10^{-10} g U/g ergab, wurden folgende Kontrollen durchgeführt:

1. Es wurde die Probe 15, die schon einmal nach der Radiumbestimmung untersucht worden war, frisch gelöst und dann verarbeitet. Es wäre denkbar gewesen, daß die Glaswände der Kolben, in denen die Proben ungefähr ein halbes Jahr gestanden sind, einen Teil des in so hoher Verdünnung vorhandenen Urans adsorbiert haben könnten.

2. Eine Lösung dieser Probe wurde nach Hinzugabe von Ferrichlorid mit einigen Tropfen Perhydrol aufoxydiert, um ganz sicher zu sein, daß das Uran als Uranylverbindung vorliege, in welcher Form es nur vom chemischen Gang erfaßt wird. Erst dann wurde mit Ammoniak gefällt. In beiden Fällen haben sich wieder Werte kleiner als $10 \times 10^{-10} g U/g$ ergeben. Die Ergebnisse scheinen davon etwas abhängig zu sein, ob man Perhydrol zugesetzt hat, aber da beim Nachweis von so kleinen Mengen die Fehlergrenze sehr weit gezogen werden muß, kann die Schwankung der Ergebnisse auf einem Zufall beruhen. Bei den folgenden Bestimmungen wurde zur Sicherheit immer zuerst aufoxydiert. Die Proben, die ohne Perhydrolzusatz gemacht wurden, sind durch * auf der Tabelle 2 (S. 200) gekennzeichnet und auf die so erhaltenen Werte wurde weniger Gewicht gelegt.

3. Einer Probe wurde eine Menge von $2 \times 10^{-7} g$ Uran zugesetzt. Da meistens 20 g Probe verarbeitet wurden, entspricht dies $1 \times 10^{-8} g U/g NaCl$. Obwohl nicht der ganze Zusatz gefunden wurde — nämlich nur 55% — konnte doch durch diesen Versuch eindeutig gezeigt werden, daß im Gramm Steinsalz bestimmt ein bedeutend kleinerer Urangehalt als $1 \times 10^{-8} g$ vorhanden ist.¹ Bei den Bestimmungen am Meerwasser (11) hatte es sich um Uranmengen von über $10^{-6} g$ gehandelt, für die gezeigt worden war, daß die verwendete Methode quantitativ arbeitet. Hier handelt es sich um einen Zusatz, der noch um eine Größenordnung kleiner ist. Offenbar genügen zwei Fällungen nicht, um diesen quantitativ mitzunehmen. Da es aber in der vorliegenden Arbeit — wie weiter unten verständlich wird — vor allem auf eine größenordnungsmäßige Erfassung ankam, schien ein weiterer Ausbau des chemischen Ganges unnötig.

4. Die Zusätze wurden nun verkleinert. Bei zwei Proben wurde $2 \times 10^{-8} g$ Uran, ungefähr dieselbe Uranmenge, die in den verarbeiteten Proben gefunden worden war, zugesetzt, das andere Mal $4 \times 10^{-8} g$ Uran, also mindestens die doppelte Menge Uran. Aus der dritten Spalte der Tabelle 2 ersieht man, daß die für Probe plus Zusatz gefundenen Werte den natürlichen Urangehalt

¹ Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

eindeutig überragen. Aus den letzten zwei Kontrollversuchen kann man den Schluß ziehen, daß der Urangehalt in Gramm Steinsalz bestimmt zwischen 10^{-9} und 10^{-10} g Uran liegt, da ein Zusatz von 1×10^{-9} bzw. 2×10^{-9} g U/g Probe deutlich ge-

Tabelle 2.

Probe		verarbeitete Menge	10^{-10} g U/g	10^{-10} g U/g korrigiert
Probe 11	oberes Steinsalz (primär)	24 g	6·3	6·5 } 7·3 8·0 }
		20 g + $4 \cdot 10^{-8}$ g U	21·4	
Probe 12	Übergang bildendes Steinsalz	20 g +	18·2	9·1 } 6·0 2·9 }
		$2 \cdot 10^{-8}$ g U 47 g	2·9	
Probe 13	blaues Steinsalz am Rande zu Probe 14 und 15	20 g	4·4	3·5*
Probe 15	grobspätiges Steinsalz (sekundär)	26 g	4·1	3·6*
		20 g	5·7	5·2
		20 g	7·4	7·7
		26 g + $2 \cdot 10^{-8}$ g U	11·1	5·9
Probe D	blaues Steinsalz	20 g	9·4	10·6 ¹
Probe 14	Carnallit	20 g	4·0	2·9*
		42 g	4·4	4·9 4·9
Probe B	Carnallit	23 g	2·7	1·3 } 2·6 4·3 }
		22 g	4·9	
jüngeres Steinsalz	Staßfurt	22 g	5·8	5·7
älteres Steinsalz	Staßfurt	25 g	7·7	8·8 ²
Steinsalz	Friedrichshall (sekundär)	20 g	3·1	1·3*
Steinsalz	Staßfurt (sekundär)	25 g	4·5	4·1 } 3·5 2·9 }
		25 g	3·7	
Sylvin	Staßfurt	35 g	3·1	2·8

¹ Es kann sein, daß diese Probe etwas verseucht war, da sie nicht frisch gelöst worden war, sondern erst nach der Heliumbestimmung untersucht wurde.

² Diese Probe war, wie schon früher beschrieben, in Wasser nicht ganz löslich. Zur Uranverarbeitung wurde nun der Rückstand in Salzsäure gelöst und mituntersucht. Daraus erklärt sich möglicherweise der etwas höhere Wert.

funden wird und der Wert entsprechend höher liegt als der eigentliche Gehalt der Proben an Uran.

Um zu sehen, ob man durch die chemische Bearbeitung Spuren von Uran in die Probe bringt, wurden zwei Blindproben durchgeführt, d. h. die chemische Verarbeitung wurde an genau der gleichen Menge destilliertem Wasser, das sonst zum Lösen der Salze verwendet wurde, mit den gleichen Chemikalien und Bechergläsern durchgeführt. Die Blindproben zeigten tatsächlich einen geringen Urangehalt, Gesamtmenge etwa $4 \cdot 10^{-9} g$ Uran, was in dieser Größenordnung weiter nicht verwunderlich ist.

Die dritte Spalte in der Tabelle 2 gibt nun die Werte, wie sie gefunden wurden, wieder, während in der vierten die korrigierten eingetragen sind. Und zwar wurde einerseits die sehr kleine Uranmenge, die die Blindproben ergeben haben, abgezogen, andererseits wurden die Werte um den Faktor, der sich aus den zwei Versuchen mit Zusätzen von $2 \times 10^{-7} g U$ (insgesamt) ergeben hat, hinaufkorrigiert. Falls ein Zusatz von $10^{-8} g$ Uran gemacht wurde, ist dieser in der letzten Spalte abgezogen, so daß der Wert wieder dem Gehalt des Salzes entspricht.

Probe 13 und *D* sind blaue Steinsalze, die nach der Heliumuntersuchung auf Uran geprüft wurden. Aus den Ergebnissen ersieht man, daß zwischen farblosen und blauen Steinsalzproben bezüglich des Urangehalts kein nennenswerter Unterschied besteht, auch der Gehalt der blauen Probe ist von derselben Größenordnung.

Aus Strutts Uranoxydwerten lassen sich Uranwerte ausrechnen von $6 \times 10^{-8} g U/g$ für Steinsalz, $1,8 \times 10^{-8} g U/g$ für Sylvin und $2,7 \times 10^{-8} g U/g$ für Carnallit. Auch in dieser Arbeit wurde der Gehalt des Sylvins kleiner als der des Steinsalzes gefunden, während der der Carnallite dazwischenliegt, nur liegen die Werte im Vergleich zu den Strutt'schen um zwei Größenordnungen tiefer.

Radiumbestimmung an einer großen Menge.

Die gefundenen Werte für den Urangehalt im Steinsalz, die zwischen 10^{-9} und $10^{-10} g U/g$ Probe liegen, wurden nun durch eine Radiumbestimmung an einer großen Menge gestützt. Da im Fall Steinsalz und Sylvin radioaktives Gleichgewicht angenommen werden kann, entspricht dem gefundenen Urangehalt ein Radiumgehalt in der Größenordnung von $10^{-16} g Ra/g$ Salz, also ein Wert, der um mehr als eine Größenordnung tiefer liegt als der bei der Untersuchung von 40 bis 60 g Probe gefundene.

Da der Urangehalt durch die bekannten Zusätze kontrolliert worden war, war es daher naheliegend anzunehmen, daß die Ausschläge bei den Radiummessungen, die durchschnittlich einen Skalenteil für die ganze Probe betragen, nicht ganz auf den Radiumgehalt der Probe selbst zurückzuführen seien, sondern zum Teil auf irgendwelche Spuren einer radioaktiven Verseuchung, beispielsweise der Wände des Meßkolbens, die in dieser Größenordnung wohl kaum je mit Sicherheit vermieden werden können. Es wurden nun an einem Steinsalz noch zwei Radiumbestimmungen gemacht, bei denen einmal 1000 g, das andere Mal 812·4 g auf ihren Radiumgehalt untersucht wurden,¹ da sich bei einer so großen Ausgangsmenge die Verseuchung pro Gramm weniger auswirkt. Die Bestimmung an einer so großen Menge geht aber nicht mehr, indem man das Salz in Wasser löst, einschließt und die Emanation nachwachsen läßt, denn für 1000 g Salz braucht man ungefähr 3 l Wasser zum Lösen. Aus einer so großen Lösung bereitet das Herausquirlen der ganzen Emanation in die Ionisationskammer mit Stickstoff Schwierigkeiten, da bereits große Teile der Emanation in der Lösung zurückbleiben. Bei Lösungen bis zu einem Liter kann man die Emanation noch mittels Stickstoff und Kohlendioxyd, die in einem bestimmten Verhältnis in einem Gasometer eingefüllt waren, herausquirlen, wobei man dann die Kohlensäure durch Kalilauge wegabsorbiert (13).

Ich ging daher daran, das Radium aus einer großen gelösten Menge auszufällen. Und zwar wurde eine von F. Kropf (14) zur Bestimmung des Radiumgehaltes von Meerwasser ausgearbeitete Methode auch für das Steinsalz angewendet, nicht ohne vorher zu untersuchen, inwieweit sie für diese Proben angewendet werden darf. F. Kropf gibt an, daß Radium quantitativ mit Calciumkarbonat ausfällbar ist, und zwar entsprechend der Auffassung von O. Hahn (15) durch isodimorphe Mischkristallbildung. Die naheliegende Ausfällung des Radiums zusammen mit Bariumsulfat unter Mischkristallbildung wurde hier nicht angewendet. Um das BaSO₄ zu lösen, muß nämlich ein Aufschluß in einem Nickeltiegel gemacht werden. Durch diese Bearbeitung ist eine Möglichkeit, radioaktive Verunreinigungen von außen in die Probe zu bringen, gegeben. Und bei so kleinen Radiumgehalten, wie sie in Steinsalzen und Sylvinen vorkommen, müssen diese Fehlerquellen sorgfältig vermieden werden.

Bei der Ausfällung des *Ra* im Meerwasser wurde nun so vorgegangen, daß man einen Liter, der bekanntlich 1·6 g Calcium-

¹ Auch diese große Menge einer wohldefinierten Probe wurde uns von Dr. D'Ans in freundlicher Weise beschafft.

chlorid enthält, mit 2 g Natrium-Kaliumcarbonat fällte, wobei, wie gezeigt wurde, das Radium quantitativ mit dem Calcium ausfiel.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit dieser Methode wurde nun eine Reihe von Vorversuchen gemacht, bei denen einerseits die Menge der zugesetzten Ca-Ionen, andererseits das Ausgangsmaterial Steinsalz und endlich die Konzentration variiert wurden.

Beim ersten Versuch wurden 40 g NaCl, und zwar ein Kahlbaumpräparat, in 130 cm³ Wasser gelöst — das entspricht einer gesättigten Lösung — und mit 8.1×10^{-12} g Ra versetzt. Hierauf wurden 0.2 g Ca Cl₂ und dem Ganzen schließlich 0.25 g NaKCO₃ zugesetzt. Das Verhältnis zwischen CaCl₂ und NaKCO₃ entspricht dem für Meerwasser angegebenen. Es entstand nicht gleich ein Niederschlag, sondern zuerst eine Trübung, die beim Erwärmen in einen flockigen und bei höherer Temperatur in einen feinen, kristallinen Niederschlag überging. Es wurde filtriert und sowohl der in Salzsäure gelöste Niederschlag als auch das Filtrat eingeschlossen und gemessen. Beide enthielten bei der Messung je 50% der zugesetzten Radiummenge.

Auch ein Versuch mit einem größeren CaCl₂-Zusatz, nämlich 1 g, ergab ein ganz ähnliches Resultat.

Ein weiterer Versuch, bei dem 40 g der Steinsalzprobe selbst in 140 cm³ Wasser gelöst wurden, wurde hierauf durchgeführt. Da ein getrennter Versuch gezeigt hat, daß in diesem Steinsalz auch Magnesium vorhanden ist — eine quantitative Magnesiumbestimmung ergab einen Gehalt von 2.2% Mg, vermutlich als Sulfat¹ — wurde 2.5 g Ammonchlorid zugesetzt, um das Magnesium in Lösung zu halten. Die Messung ergab im Niederschlag wieder nur die Hälfte der zugesetzten Radiummenge.

Da die Vorversuche in dieser NaCl-Konzentration zeigten, daß das Radium nicht quantitativ, sondern nur zur Hälfte mit dem Calciumcarbonat ausgefällt wurde, da andererseits F. Kropf gefunden hatte, daß das Radium im Meerwasser immer mit dem Carbonat ausfällbar ist, wurden nun zwei Vorversuche in einer NaCl-Konzentration durchgeführt, die dem Meerwasser entspricht, um zu sehen, ob wirklich nur die große Konzentration den quantitativen Ausfall verhinderte.

Zu diesem Zweck wurden unter sonst gleichen Bedingungen 5 g Natriumchlorid in 200 cm³ Wasser gelöst. Die Messung ergab im Niederschlag die gesamte zugesetzte Radiummenge, während das Filtrat praktisch inaktiv war.

¹ Für die Durchführung dieser Bestimmung bin ich Dr. F. Hernegger zu Dank verpflichtet.

Noch ein zweiter Versuch mit Steinsalz statt des Kahlbaum'schen NaCl verlief sehr befriedigend, nachdem auch die entsprechende Menge Ammonchlorid zugefügt wurde. Der gesamte Radiumzusatz wurde im Niederschlag gefunden. Damit war also erwiesen, daß die Mitausfällung nur bei geringeren NaCl-Konzentrationen 100%ig vor sich gehe, in fast gesättigter Lösung aber nur 50% des Radiums vom CaCO_3 mitausgefällt werden.

Diese Erscheinung wäre durch eine größere Löslichkeit des CaCO_3 in hoher NaCl-Konzentration zu erklären. F. K. Cameron und A. Seidell (16) bestimmten die Löslichkeit von CaCO_3 in NaCl, wobei sie den geringen Partialdruck von CO_2 in Luft berücksichtigten. Sie erhielten in zirka 1-n-NaCl-Lösung für die Löslichkeit ein Maximum von 140 mg CaCO_3 im Liter. Aber diese Löslichkeit reicht noch lange nicht zur Erklärung des aufgetretenen Effektes aus. Nach Abegg (17) wird die Löslichkeit des CaCO_3 durch CO_2 erheblich erhöht, wobei sich Hydrocarbonat bildet. Daß bei unseren Versuchen CO_2 aus der Luft die Schuld an der größeren Löslichkeit hat, kann aber wohl ausgeschlossen werden. Daß die Auffällung einer mikroskopischen Komponente mit einem makroskopischen Niederschlag unter Umständen abhängig ist von der Konzentration der Lösung, aus der sie erfolgt, hat K. Käding (18) gezeigt. Er erklärte diesen Umstand durch die Bildung von Komplexionen. Ob in unserem Falle eine ähnliche Erklärung heranzuziehen ist, wurde nicht weiter verfolgt. In der Literatur liegen keinerlei Hinweise vor.

Obwohl also die Vorversuche gezeigt haben, daß eine 100prozentige Ausfällung des Radiums mit CaCO_3 in nahezu gesättigter Lösung nicht vor sich geht, wurden zwei Radiumbestimmungen an großen Salzmengen doch in der hohen Konzentration durchgeführt, da eine Herstellung der Meerwasserkonzentration praktisch undurchführbar war. Man müßte nämlich das Salz in 32·2 l Wasser lösen. Dazu benötigt man so große Gefäße, daß der Teil des Radiums, den man durch die Verseuchung der großen Gefäßwände hereinbekommen könnte, vielmehr ausmachen würde, als überhaupt Radium im ganzen Salz enthalten ist. Vielleicht hätte bereits eine Konzentration zwischen der des Meerwassers und der nahezu gesättigten Lösung genügt, um das Radium quantitativ mit dem CaCO_3 auszufällen, aber um diese zu finden, wäre die Durchführung einer weiteren Versuchsreihe notwendig gewesen. Da aber praktisch nur geringe Vorteile zu erwarten waren, wurde davon Abstand genommen, denn eine halb gesättigte Lösung hätte bereits 6.5 l ergeben, also eine Menge, die bei der

Verarbeitung auch schon recht unangenehm gewesen wäre. Daher wurde lieber wie bei den Vorversuchen in großer Konzentration gearbeitet und das Ergebnis mit dem Faktor 2 multipliziert, da es ja im wesentlichen nur auf eine größenordnungsmäßige Bestimmung ankam.

So wurden nun 1000 g eines Steinsalzes, das der Probe 11 entspricht, in 3200 cm^3 Wasser gelöst, der Lösung 25 g $CaCl_2$ zugesetzt und das Ganze mit 32 g $NaKCO_3$ gefällt. Der Niederschlag ergab bei der Messung einen Radiumgehalt von 5×10^{-16} g Ra/g Probe.

Das zweite Mal wurde 812.4 g derselben Probe den Vorversuchen entsprechend behandelt. Diese Probe ergab 4.5×10^{-16} g Ra/g Salz. Da diese Ergebnisse noch mit dem Faktor 2 etwa zu multiplizieren sind, erhält man für 1 g Steinsalz 1×10^{-15} g Radium, einen Gehalt, der ungefähr den fünften Teil des Wertes beträgt, der bei der Untersuchung mit der kleineren Salzmenge gefunden wurde.

Diskussion der Ergebnisse.

Durch eine empfindliche Meßmethode, wie sie unsere Anordnung zur Messung kleiner Emanationsmengen darstellt, konnten bei der Untersuchung von 40 bis 70 g Probe Radiumwerte für Steinsalz und Sylvin gefunden werden, die schon größtenteils bedeutend kleiner als die von Strutt gefundenen waren. Durch Ausschaltung von möglichen Versuchsfehlern und durch die Verarbeitung von größeren Mengen konnte man noch eine weitere Herabsetzung der Radiumwerte erhalten, wobei aber zu bemerken ist, daß auch die jetzigen Radiumwerte noch immer eine obere Grenze darstellen, da die Gefahr, daß man eine zufällige Verseuchung mitmißt, wenn auch in geringerem Maße, noch immer vorhanden ist. Um verlässlichere Werte zu erhalten, müßte man noch größere Mengen untersuchen. Das hat aber in der Praxis große Schwierigkeiten, denn von den wenigsten interessanten Salzproben hat man soviel Untersuchungsmaterial zur Verfügung. Bei den verfärbten Proben sind daher Radiumbestimmungen ganz ausgeschlossen, da diese Proben erstens viel seltener vorkommen und zweitens schon gar nicht in diesen großen Mengen, so daß man 1 bis 2 kg ohne weiteres verarbeiten kann. Man ist daher allein auf die Uranbestimmungen angewiesen, aus denen man den Radiumgehalt ausrechnen kann. Mit 20 g Probe ist es schon möglich, eine Uranbestimmung durchzuführen. Bei der Uranbestimmung ist nur noch zu berücksichtigen, daß sie eine untere Grenze liefert, da bei der chemischen Verarbeitungsmethode

die Gefahr besteht, daß man im Laufe des Ganges Spuren des ohnehin in so kleinen Mengen vorhandenen Urans verliert, noch über die einberechneten Verluste hinaus. Aus den Versuchen mit Zusätzen von 2 bzw. 4×10^{-8} g Uran (siehe Tabelle 2) geht hervor, daß diese Verluste 1×10^{-8} g Uran pro Gesamtprobe wohl nicht überschreiten. Daraus ergeben sich Höchstwerte von etwa 1×10^{-9} g Uran pro Gramm, entsprechend einer Radiumgleichgewichtsmenge von höchstens $3 \cdot 5 \times 10^{-16}$ g Ra/g. Der Höchstwert von 10×10^{-16} g Ra/g, der sich aus den Radiumbestimmungen an der großen Menge ergibt, ist also bereits unwahrscheinlich hoch und dürfte noch immer auf letzten Verseuchungsspuren beruhen.

Den gefundenen Radium- bzw. Uranmengen entsprechen im Falle eines primären Salzes von 2×10^8 Jahren Heliummengen von etwa $1 \cdot 6 \times 10^{-8}$ cm³/g Salz (nämlich 7×10^{-10} g U \times $1 \cdot 14 \times 10^{-7}$ cm³ He* \times 2×10^8 Jahre). Im Falle einer sekundären Bildung von der Art der Proben aus Heiligenroda (vermutlich durch Einwirkung von thermalen Tiefenwässern entstanden), denen ein Alter von ungefähr 10 bis 60 Millionen Jahren zuzuschreiben ist, würde dann eine Heliummenge von 3×10^{-9} cm³/g zu erwarten sein. Die niedrigsten Werte, die von F. Paneth (4) gefunden wurden, stehen in gutem Einklang mit unseren Uran-Radium-Bestimmungen, sofern sie sich auf primäre Proben beziehen, während unter Zugrundelegung der Strutt'schen Radiumbestimmungen diese Werte nur durch einen großen Verlust an Helium bei der Bestimmung zu erklären wären. Abgesehen von diesen niedrigsten Werten Paneth's sind alle Heliumwerte zu hoch, als daß sie durch die heute meßbaren radioaktiven Verunreinigungen erklärt werden könnten. Eine eingehende Diskussion dieser Fragen erfolgt an anderer Stelle im Zusammenhang mit den Heliumbestimmungen an den in dieser Arbeit untersuchten Proben.

Zusammenfassung.

Es wurden direkte Radiumbestimmungen an geringen Ausgangsmengen durchgeführt, die kleinere Werte ergeben haben, als sie Strutt gefunden hat.

Die darauffolgenden Uranbestimmungen ergaben im Mittel 6×10^{-10} g U/g Probe, wobei kein nennenswerter Unterschied zwischen weißen und blauen Steinsalzproben und zwischen Steinsalz, Sylvin und Carnallit gefunden wurde.

* Von 1 g Uran jährlich produzierte Heliummenge (St Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig 1927, S. 561).

Um diese Uranwerte zu stützen, wurden von einer Steinsalzprobe Radiumbestimmungen an zwei großen Mengen (1 kg) durchgeführt, die eine Höchstgrenze für den Radiumgehalt von 1×10^{-15} g Ra/g Probe ergeben haben. Aus den Kontrollversuchen der Uranbestimmungen aber ergibt sich, daß diese Grenze noch immer unwahrscheinlich hoch liegt. Der Radiumgehalt dürfte etwa 3×10^{-16} g/g kaum überschreiten. Damit wurden also Radium- bzw. Uranwerte gefunden, die nur etwa ein Hundertstel der Werte von Strutt betragen.

Steinsalzbergwerke eignen sich demnach wegen ihrer geringen Aktivität besonders für Untersuchungen der kosmischen Strahlung unter großen Absorptionen.

Auf den Zusammenhang der radioaktiven Verunreinigungen mit dem Heliumgehalt dieser Minerale wurde hingewiesen. Diese Fragen werden an anderer Stelle eingehend behandelt werden.

Literaturangaben.

1. B. Karlik, Mikrochemie, Bd. XXVII, 216 (1939).
2. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc., London, 81, 278 (1908).
3. S. Valentiner, Kali, 6, 1 (1912).
4. F. Paneth und K. Peters, Zs. f. physik. Chem. B, 1, 188 (1929).
5. F. Koczy, Wiener Ber., Mitt. d. Ra.-Inst. Nr. 427 (1939).
6. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV/2, Dresden 1929, S. 1050. — St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig 1927, S. 534. — O. Hahn, Naturwiss., 20, 86 (1932), Forschg. u. Fortschritt, 11, Nr. 33 (1935). — O. Hahn und H. J. Born, Naturwiss. 22, 138 (1934), 24, 27 (1936). — H. J. Born, Naturwiss. 24, 73 (1936). — Kali, 28, 41 (1936).
7. G. Helledauer, Mitt. d. Ra.-Inst. 175, Wiener Ber., 134, 39 (1925).
8. F. Paneth und Koeck, Zs. f. phys. Chem., Bodenst.-Festband 145 (1931).
9. R. D. Evans, Rev. Sci. Instruments, 6, 99 (1935).
10. F. Hernegger, Anz. d. Wien. Akad. d. Wiss., 19. 1. 1933.
11. F. Hernegger und B. Karlik, Wiener Ber., Mitt. d. Ra.-Inst. Nr. 360 (1935).
12. M. Slattery, Journ. Opt. Soc., 19, 175 (1929).
13. H. Pertz, Wiener Ber., Mitt. d. Ra.-Inst. Nr. 408 (1937).
14. F. Kropf, Wiener Ber., Mitt. d. Ra.-Inst. Nr. 429 (1939).
15. O. Hahn, Applied Radiochemistry, 81.
16. F. K. Cameron und A. Seidell, Journ. of. Phys. Chem., 6, 150 (1902).
17. R. Abegg und Fr. Auerbach, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. II/2, 157 (1905).
18. H. Käding, Zs. f. physik. Chemie A, 162, 174 (1932).

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: 1941

Band/Volume: [150 2a](#)

Autor(en)/Author(s): Kemény Etel

Artikel/Article: [Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung Nr. 442. Uran- und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin. 193-207](#)