

# Über radioaktive Mineralien in Bayern.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von F. Henrich.

Bei der systematischen Untersuchung der Gesteine Bayerns auf Radioaktivität wurde ich bisher auf zwei Mineralien aufmerksam, die allgemeineres Interesse verdienen. Das sind 1. der Flußspat von Wölsendorf und sein radioaktiver Begleiter, 2. der Kupferuranit vom Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge.

## 1. Der Flußspat von Wölsendorf und sein radioaktiver Begleiter.

In der Nähe von Wölsendorf bei Naaburg in der Oberpfalz bricht aus Gängen im Granit eine dunkelviolblaue Varietät von Flußspat mit Quarz (Schwerspat) und anderen Mineralien hervor. Dieser Flußspat fiel beim Abbauen in unangenehmer Weise dadurch auf, daß er einen äußerst durchdringenden Geruch von sich gab. Die Arbeiter, welche längere Zeit diese Ausdünstung einatmeten, wurden oft von Übelkeit befallen. Sie nannten deshalb diesen Flußspat Stinkfluß. Ohne mechanische Einwirkung riecht dies Mineral nicht. Man kann aber den Geruch schon dadurch hervorbringen, daß man es mit dem Messer ritzt. Wesentlich stärker tritt er auf, wenn man eine Probe in einem Mörser pulvert.

Schon die mineralogischen Werke aus dem Anfang des vorigen Jahrhunderts erwähnen den Geruch dieses Flußspats und geben an, daß er von Chlor oder Jod stamme. C. Schaffhäutl, Professor der Geognosie, Berg- und Hüttenkunde an der Universität München, veröffentlichte im Jahre 1843<sup>1)</sup> eine Untersuchung über dies Mineral. Er erwähnt darin, daß man früher den Geruch mit dem des Jods verglichen habe, „woran Ideen-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. Bd. 46, S. 344. 1843.

assoziation wegen der violblauen Farbe des Minerals wohl einen großen Teil gehabt haben mag“. Indessen ließ sich weder Jod noch Brom nachweisen. Schaffhäu t l meinte nun, daß der Geruch ganz derselbe wäre wie der, den man beim Zerschlagen von Chlorkalk bemerkt, also von unterchloriger Säure herrühre. Er beschreibt auch einige Reaktionen, die das bestätigen sollen.

Zehn Jahre später hat der bekannte Mineraloge Kenngott<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Ursache der Farbe bei den so nuancenreich gefärbten Flußspaten angestellt. Er fand zunächst, daß die farblosen und intensivst farbigen Flußspate sich in ihrem spezifischen Gewicht nur sehr wenig unterscheiden. Dann stellte er fest, daß beim Glühen fast alle, auch die undurchsichtigen, Flußspate farblos werden. Der Gewichtsverlust war dabei so gering, daß die Färbung nicht von etwa beigemengten Schwermetallen herrühren konnte. Wie die anderen verhielt sich auch der riechende Flußspat von Wölsendorf, und beiläufig meint Kenngott, daß der Geruch wohl durch freies Fluor verursacht wäre. Diese Ansicht wurde aber von den Fachgenossen nicht geteilt, denn 1859 meint Zippl in seinem Lehrbuch der Mineralogie, daß die derben schwarzviolblauen Varietäten des Flußspates nach Ozon riechen. Diese Ansicht nahm der Entdecker des roten Phosphors A. Schrötter sogleich auf und suchte durch eine Reihe von Versuchen darzutun, daß Ozon und nicht unterchlorige Säure die Ursache des Geruchs ist. Bei dieser Untersuchung ergab es sich, daß der Wölsendorfer Flußspat eine Reihe von Reaktionen zeigt, die seinen nicht riechenden Varietäten fehlen. „Wird das Mineral unter einer Stärkelösung zerrieben und Jodkalium zugesetzt, so tritt sogleich die intensivste Jodreaktion ein. Zerreibt man das Mineral unter einer Lösung von Jodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Jod bräunlich und es verbreitet sich ein merklicher Jodgeruch“<sup>2)</sup>. „Zerreibt man das Mineral trocken für sich und hält einen befeuchteten Streifen Jodkaliumstärkepapier darüber, so färbt sich derselbe bald intensiv blau“. Mischt man das Mineral heftig mit ganz wenig befeuchtetem Kochsalz, so ändert sich der Geruch in den des Chlors um. Beim Zusammenreiben mit Schwefel entsteht dagegen ein Geruch nach Chlorschwefel. Als er aber das Mineral

1) Berichte der Wiener Akad. Bd. 10, S. 296. 1853; Bd. 11, S. 16. 1853.

2) Berichte der Wiener Akad., math.-nat. Kl., Bd. 41, S. 727. 1860.

unter Wasser pulverte, entstand ein Geruch, der sowohl an Ozon wie an unterchlorige Säure erinnert. Das vom Mineral abfiltrirte Wasser enthielt aber kein Chlor. Diese Tatsache und das Verhalten des Wölsendorfer Flußspats gegen ätzende und kohlen saure Alkalien brachte Schrötter zu der Ansicht, daß das riechende Prinzip keine unterchlorige Säure sein könne, sondern Ozon sein müsse.

Interessante Beobachtungen machte Schrötter auch beim Erhitzen des Minerals. Er konnte bei einer gewissen Temperatur Ozongeruch wahrnehmen, der aber bei stärkerem Erhitzen verschwand. Dabei verliert des Mineral seine dunkelblaue Farbe gänzlich und erscheint von beigemengtem Eisenoxyd blaß-rötlich gefärbt. Die vermeintlichen Ozondämpfe färbten Jodkaliumstärkepapier intensiv blau.

Durch Schrötters Untersuchung wurde der Entdecker des Ozons C. F. Schönbein veranlaßt, sich eingehender als früher mit dem Wölsendorfer Flußspat zu beschäftigen<sup>1)</sup>. Er bestätigte die meisten Experimente und fügte weitere hinzu. Aber Schönbein verwarf die Ansicht, daß Ozon das riechende Prinzip wäre, und fand beim Wölsendorfer Flußspat eine Bestätigung gewisser theoretischer Ansichten, die er sich bei seinen Untersuchungen über das Ozon gebildet hatte. Er glaubte nämlich, daß der Sauerstoff in drei Zuständen existieren könnte, nämlich 1. als negativ geladener aktiver Sauerstoff oder Ozon  $\bar{O}$ , 2. als positiv geladener aktiver Sauerstoff oder Antozon  $\overset{+}{O}$  und 3. als gewöhnlicher inaktiver Sauerstoff, der außer nach den bekannten Darstellungsmethoden auch entsteht, wenn Ozon und Antozon sich vereinigen. Schönbein nannte nun Ozonide Verbindungen, die  $\bar{O}$  einschließen, Antozonide solche, die  $\overset{+}{O}$  enthalten. Bleisuperoxyd war ein Ozonid, und Schönbein schrieb es  $PbO\bar{O}$ , Wasserstoffsperoxyd aber ein Antozonid, dem darnach die Formel  $H\overset{+}{O}\bar{O}$  zukam.

Nun hatte Schönbein zu zeigen versucht, daß die oben beschriebenen Reaktionen des Wölsendorfer Flußspats in wässriger Flüssigkeit von Wasserstoffsperoxyd herrühren, das sich nach seinen Versuchen aus Wasser und  $\overset{+}{O}$  direkt bilden kann.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie Bd. 74, S. 1858; Bd. 83, S. 95. 1861.

„Da nun erfahrungsgemäß die riechende Materie des Wölsendorfer Flußspats mit Wasser ebenfalls  $\text{HO}_2$  erzeugt, so sind wir, denke ich, vollkommen zu dem Schlusse berechtigt, daß sie nichts anderes als positiv-aktiver Sauerstoff oder Antozon sei“.

„Die Anwesenheit des freien  $\overset{+}{\text{O}}$  in dem besagten Spate erklärt auf die einfachste Weise die Eigentümlichkeiten des Minerals: beim Zerreiben desselben wird das darin eingeschlossene Antozon seiner Gasförmigkeit halber entweichen und einen eigentümlichen Geruch verursachen; beim Zusammenreiben des Spates mit Wasser tritt der größere Teil des Antozons an Wasser, um Wasserstoffsperoxyd zu erzeugen, während der kleinere Teil in die Luft geht, und durch Erhitzung verliert das Mineral seine Eigenschaften einfach deshalb, weil unter diesen Umständen  $\overset{+}{\text{O}}$  in  $\text{O}$  (d. i. inaktiven Sauerstoff) übergeführt wird“.

Schönbein suchte also darzutun, daß der Wölsendorfer Flußspat Antozon enthält, das ihm seine charakteristischen Eigenschaften erteilt. Er schlug deshalb den Namen „Antozonit“ für das Mineral vor und die spätere Literatur bringt diesen Namen öfters wieder.

Schönbeins Theorie fand gleich im Anfang skeptische Beurteilung. In einem Briefe vom 25. September 1861 schreibt Woehler an Liebig „Ich habe einige Versuche mit dem Wölsendorfer Flußspat gemacht, aber ich kann mich nicht von Schönbeins Angaben überzeugen. Am Ende ist das Riechende freies Fluor. Der Geruch ist wesentlich verschieden vom Geruch des elektrischen Ozons“. Es ist nie gelungen, die Existenz des Antozons zu beweisen, und als man gefunden hatte, daß das Ozon eine Art von kondensiertem Sauerstoff ist, verschwand das hypothetische Produkt aus der Diskussion. Speziell bei den Flußspaten hatte man noch eingewendet, daß der Geruch unmöglich auf ein einziges Mineral beschränkt sein könne<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1866 veröffentlichte der Russe M. G. Wyruboff eine Abhandlung „Sur les substances colorantes des fluorines“<sup>2)</sup>, in der er die bisherigen Ansichten über Geruch und Farbe der Flußspate nach einer eingehenden Kritik verwarf und auf ganz anderer Grundlage eine neue Erklärung gab. Wyruboff sucht

<sup>1)</sup> O. Löw, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 14, S. 1145. 1881.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris Bd 5, S. 334. 1866.

nämlich zu beweisen, daß im Wölsendorfer Flußspat Kohlenwasserstoffe eingeschlossen sind. Sie sollten sich durch Zersetzung bituminöser Kalke gebildet haben und bei der Entstehung des Wölsendorfer Flußspats in diesen hinein gelangt sein. Um die Kohlenwasserstoffe zu extrahieren, zerkleinerte Wyruboff Wölsendorfer Fluorit in Stücke von geringer Größe, gab sie in eine Flasche und ließ sie 24 Stunden mit reinem Äther in Berührung. Dann wurde der Äther abfiltriert, der Flußspat durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol vom Äther befreit und getrocknet. Jetzt zeigte sich nach Wyruboffs Angabe<sup>1)</sup> im Flußspat keine Spur von Geruch mehr, wenn man das Mineral zerkleinerte. Der Äther hinterließ aber beim Verdampfen auf dem Uhrglas einen sehr nennenswerten Rest. Ich erwähne vorgreifend schon jetzt, daß diese Angaben Wyruboffs sich bei der Nachprüfung nicht in allen Punkten als richtig erwiesen haben.

1881 unterwarf dann Oskar Löw<sup>2)</sup> auf Grund einer Besichtigung der Flußspatgänge bei Wölsendorf das Mineral einer erneuten Untersuchung. Er kommt zu der Ansicht, daß alle seine Reaktionen sich am einfachsten erklären lassen, wenn man freies Fluor als Ursache derselben annimmt.

Diese Ansicht gewann durch eine Untersuchung Henry Moissan<sup>3)</sup> an Wahrscheinlichkeit. Der Entdecker des freien Fluors war auf einen in Frankreich vorkommenden ebenfalls riechenden Flußspat aufmerksam geworden, der in der Sammlung des Muséum d'Historie naturelle in Paris als Flußspat von Quincié bei Villefranche (Rhône) bezeichnet wurde. J. Garnier teilte später mit, daß diese Ortsbezeichnung ungenau war, daß jener Flußspat vielmehr bei dem Orte Lantignié im Beaujolaisgebirge zutage tritt. Er bricht dort mit Schwerspat und Quarz zusammen aus Granit hervor. Nach Moissan entwickelt der Flußspat von Lantignié einen Geruch, der vollkommen dem vergleichbar ist, den man bei der Darstellung des Fluors auf elektrolytischem Wege wahrnimmt. Er erinnert an Ozon, nähert sich aber auch dem des Fluors. Da Fluor sich nach Moissan mit Wasser leicht zu Fluorwasserstoff und Ozon umsetzt, ist diese Erscheinung leicht erklärlich.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris Bd 5, S. 344. 1866.

<sup>2)</sup> l. c. und Ber. Bd. 14, S. 2441. 1881.

<sup>3)</sup> In Gemeinschaft mit Becquerel, Compt. rend. Bd. 111, S. 669. 1890.

Der Flußspat von Wölsendorf zeigt nun dieselben Reaktionen wie der von Lantignié, und darum kann man annehmen, daß auch er freies Fluor vermutlich mit Ozon vermischt enthält und dies Gemisch beim Pulvern entweichen läßt.

Woher kommt es nun, daß diese Flußspate freies Fluor enthalten und andere nicht? O. Loew hat sich darüber bereits geäußert<sup>1)</sup>. Er nahm an, ohne freilich Beweise dafür zu bringen, daß in dem Wölsendorfer Mineral geringe Mengen von Cerium sich befinden, und daß dessen Perfluorid  $CeF_4$  sich bei der Bildung des Wölsendorfer Flußspats zu Trifluorid  $CeF_3$  und freiem Fluor zersetzt habe, welches letzteres im Minerale eingeschlossen blieb. Dieser Ansicht widersprach bereits B. Brauner<sup>2)</sup>. Er hatte Certeetrafluorid als  $CeF_4 + H_2O$  erhalten und gefunden, daß es sich erst bei dunkler Rotglut in  $H_2O + CeF_3 + F$  zerlegt. Da nun der Wölsendorfer Flußspat bei dieser Temperatur seinen Geruch verliert, so schien ihm Löws Ansicht unwahrscheinlich zu sein. Löw hielt aber an seinem Standpunkt fest. Nun beruht Löws Ansicht auf der Voraussetzung, daß der Wölsendorfer Flußspat Cerium enthält. Ich habe darüber nirgends eine Angabe finden können und darum versucht Cerium in dem Flußspate direkt nachzuweisen. Auch nach einer Reihe von Versuchen ist das nicht gelungen. Ich beschreibe den letzten mit besonderer Sorgfalt gemachten Versuch: 10 g reiner, von Gangart freier Wölsendorfer Flußspat wurden sehr fein gepulvert und allmählich unter gutem Umrühren in 40 cc reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren erhitzt, bis die Fluorwasserstoffentwicklung aufhörte. Auf diese Weise ging die Zersetzung sehr glatt vor sich, und das Zersetzungsprodukt erschien rein weiß. Nach dem Abrauchen der meisten Schwefelsäure wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Mit Schwefelwasserstoff war kein erheblicher Niederschlag entstanden, aber mit Ammoniak und Schwefelammonium fiel ein schwarzes Produkt aus. Dies wurde nach dem Auswaschen in Säure wieder gelöst. Auf Zusatz von Chlorammonium und frisch bereitetem Ammoniak fiel ein Niederschlag aus, der wieder in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade fast zur Trockene

<sup>1)</sup> Ber. Bd. 14, S. 1146. 1881.

<sup>2)</sup> Ber. Bd. 14, S. 1944. 1881.

gedampft wurde. Zu der nicht zu stark sauren Lösung kam Oxalsäurelösung. Auch bei längerem Stehen fiel aus der Lösung kein Niederschlag aus, so daß die Anwesenheit seltener Erden so nicht nachweisbar war. Auch durch andere Reaktionen war die Anwesenheit von Cerium nicht darzutun, so daß bisher ein experimenteller Beweis für die Annahme von O. Löw fehlt.

Ich kam nun bei Versuchen mit dem Wölsendorfer Flußspat zu einer anderen Ansicht über die Art, wie Fluor in das Mineral gelangt sein kann. Der Liebenswürdigkeit von Herrn Professor Lenk verdanke ich ein größeres Stück dieses interessanten Minerals, das mit Gangart durchsetzt war. Außer Schwerspat bemerkte man durch die ganze Masse verteilt, öfters aber auch zu Aggregaten vereinigt, gelbgrüne Blättchen von Uranglimmer. Als Flußspat mit Gangart gemischt untersucht wurde, erwies er sich als nicht unerheblich radioaktiv: 1 g des Pulvers zerstreute in einem  $\alpha$ -Strahlen-Elektroskop pro Stunde 14 Volt nach Abzug der Luftzerstreuung. Diese Aktivität rührte aber allein vom Uranglimmer her, denn reiner Wölsendorfer Flußspat ist völlig inaktiv, ebenso wie der begleitende Schwerspat.

Wenn man das oben erwähnte Pulver von Flußspat und Gangart mit Salpetersäure auszieht, geht alles Uran und damit alle radioaktive Substanz in die salpetersaure Lösung. Weiter unten werde ich auf diese Lösung zurückkommen.

Jedenfalls ist der Wölsendorfer Flußspat geologische Perioden lang in Berührung mit radioaktiver Substanz gewesen und stand während dieser Zeit unter dem Einfluß der Strahlen dieser Körper. Nach Versuchen von C. Doelter ist der Flußspat nun außerordentlich empfindlich gegen die Strahlung radioaktiver Substanzen. In seinem Buche „Das Radium und die Farben“ heißt es S. 31: „Blaugrüner Flußspat wird durch Radium in vier Tagen viel stärker gefärbt — nach drei Monaten war er noch viel dunkler. Tiefvioletter Flußspat und namentlich auch der violettschwarze, sogen. Stinkfluß verändern ihre Farbe nicht mehr, sie sind offenbar gesättigt. Gelber Flußspat von Freiberg wird grünlichblau. Rosa Flußspat vom Gotthard wird nur wenig verändert, nämlich dunkler.“

Leider ist es nicht versucht worden, Flußspate, die durch Radiumbestrahlung stark gefärbt wurden, zu zerstoßen, um zu sehen, ob der Geruch auftrat oder nicht. Hoffentlich gelingt

es mir, die Bestrahlung farbloser, nicht riechender Flußspate durch genügend starke Radiumpräparate zu ermöglichen, dann wird sich diese Frage vielleicht entscheiden lassen. Jedenfalls dürften die radioaktiven Substanzen, die viele Partien des Flußspats so stark durchsetzen, schwerlich ohne Einfluß auf ein Mineral sein, das so leicht auf Radiumstrahlung anspricht wie Flußspat.

Einen weiteren Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür, daß die Spaltung des Fluorcalciums in Fluor und Calcium durch radioaktive Substanz erfolgt, kann man vielleicht in der Tatsache erblicken, daß in dem durch seine stark aktiven Mineralien bekannten Joachimsthal auch ein riechender Flußspat gefunden wurde. Schrötter schreibt darüber<sup>1)</sup>: „Durch Herrn von Lill, Direktor beim k. k. General-Probier-Amte, erhielt ich ein Stück dieses Flußspates (von Joachimsthal) mit der Etiketete „Fludengang. Barbarastollen im Liegenden des Eliasganges der westlichen Grubenabteilung 1850“ und überzeugte mich, daß es beim Zerreiben noch stärker riecht als ein Stück von Wölsendorf“<sup>1)</sup>.

Über den Flußspat von Lantignié habe ich in dieser Beziehung aus der Literatur nichts erfahren können, doch habe ich bei französischen Fachmännern angefragt, ob man auch hier bei der Gangart radioaktive Mineralien fand.

#### Versuche mit dem Flußspat von Wölsendorf.

I. Verhalten beim Erhitzen. Kleine Stückchen Flußspat wurden in besonders gereinigte, meist vorher ausgeglühte Glasröhren gebracht und auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Ich erwähne folgende Versuche:

1. Erhitzung auf 140—150° C. Nach einer Angabe von Wyruboff soll man den Flußspat von Wölsendorf bei dieser Temperatur gewichtskonstant bekommen, wenn man ihn eine halbe Stunde darauf erhält. Ich fand, daß er bei dieser Temperatur sein Wasser noch nicht völlig verliert. Nach dem Erkalten und Pulvern riecht er noch gerade so stark wie früher.

2. Erhitzung auf 360—370° C. Schrötter gibt an, daß Wölsendorfer Flußspat bei 310° noch nicht ganz entfärbt werde. Wyruboff bezeichnet 370° als die Temperatur, in der er sich nach bestimmter Zeit völlig entfärbt. Ich erhitzte kleine Stückchen im elektrischen Widerstandsofen 3 Stunden

<sup>1)</sup> Berichte der Wiener Akad., math.-nat. Kl., Bd. 41, S. 743. 1860.

lang auf 360—370°, wobei eine geringe Menge eines Sublimats entstand. Nach dem Erkalten waren die Stückchen nur wenig blasser als vorher, an den scharfen Ecken schienen sie weißlich geworden zu sein. Beim Pulvern gaben sie noch deutlich den charakteristischen Geruch, wenn auch schwächer als vorher. Das Pulver war bereits deutlich heller als beim nicht erhitzten Flußspat.

3. Erhitzung im elektrischen Widerstandsofen auf dunkle Rotglut. 5 g in linsengroße Stücke zerschlagener Flußspat wurden in ein vorher angeglühtes schwer schmelzbares Rohr gebracht und im elektrischen Widerstandsofen auf dunkle Rotglut erhitzt. In den oberen Teil des Rohres war ein Stückchen Jodkaliumstärkepapier und ein Stückchen blaues Lackmuspapier eingehängt. Nach kurzem Erhitzen entstand neben Wasser eine geringe Menge weißen Sublimats. Das Jodkaliumstärkepapier bläute sich, das Lackmuspapier wurde intensiv rot gefärbt. Das Sublimat schien sich zu vermindern und mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Als das Wasser verdampft war, hinterblieb von den 5 g nur ganz wenig Sublimat. Der Flußspat war ganz weiß geworden und gab nach dem Erkalten und Zerreiben keine Spur von Geruch mehr von sich.

Um das Sublimat zu untersuchen, wurden noch öfters Mengen von 2—3 g Flußspat in schwer schmelzbaren Röhren, jetzt aber in der Flamme des Bunsenbrenners, erhitzt. Zuerst kam stets ein Anflug von Wasser und direkt hinter ihm — anscheinend in dem Moment, wo der Flußspat anfang sich zu entfärben — das weiße Sublimat, das sich beim Erhitzen rohraufwärts treiben ließ, wobei es eine geringe Trübung im Glase hinterließ. Das deutete schon auf Fluor und der Nachweis desselben im Sublimat wurde evident, als das Sublimat mit konzentrierter Schwefelsäure betupft wurde. An den Stellen, wo es damit in Berührung war, entstand eine Ätzung des Glases. — Dann gab das Sublimat eine starke Ammoniakreaktion, als es mit Neßlers Reagens betupft wurde. Das Sublimat bestand also aus Fluorammonium.

Als ich nun verschiedene andere Flußspate analog erhitzte, entstand ebenfalls ein Sublimat von Fluorammonium, bei gleichen Quantitäten anscheinend in etwas größerer Menge als beim Wölsendorfer Flußspat, eine Tatsache, die in den mir zugänglichen Lehrbüchern der Mineralogie nicht erwähnt ist. Farbige nicht riechende Fluorite entfärben sich beim Erhitzen wie der

Wölsendorfer Flußspat, aber auch farblose geben das Sublimat in gleicher Menge.

Dies Fluorammonium scheint fertig gebildet in dem Wölsendorfer Flußspat und wohl auch in den anderen vorhanden zu sein, denn es ließ sich daraus herauslösen. Ich extrahierte Wölsendorfer Flußspat im Soxhletapparat zwei Tage lang mit Wasser und trocknete ihn dann. An Farbe und Fähigkeit, beim Reiben den Geruch zu entwickeln, hatte er nichts eingeübt, beim Erhitzen gab er aber kein Sublimat mehr. Die Reaktion mit Chlorkalium gab der extrahierte Flußspat ebenfalls. Mit Jodkaliumstärkelösung zerrieben, bewirkte er eine Bläuung, die etwas schwächer war als die, welche nicht extrahierter Flußspat bewirkt.

#### Extraktion des Flußspats mit Äther.

Wie oben mitgeteilt, hat Wyruboff angegeben, daß man dem Wölsendorfer Flußspat durch Extraktion mit Äther, die Fähigkeit, Geruch zu entwickeln, nehmen könne. Um dies zu prüfen, wiederholte ich zunächst Wyruboffs Versuch<sup>1)</sup> genau nach seiner Vorschrift, fand aber, daß der Flußspat, nachdem er 24 Stunden mit dem Äther<sup>2)</sup> in Berührung war, beim Trennen davon, Trocknen und Reiben noch stark roch. Der Äther der Extraktion von 50 g hinterließ nach dem Verdunsten einen Rückstand von 0,0066 g, der farblos war und dicklig aussah, aber keinen Geruch hatte. Beim Erhitzen entwickelten sich dicke weiße Dämpfe, die sich aber an der Flamme nicht entzündeten und nicht zum Brennen zu bringen waren. Zurück blieb in der Glasschale ein schwacher dunkler Spiegel, der wohl aus Kohlenstoff bestand, denn beim starken Erhitzen einzelner Stellen verschwand er durch die Oxydation der Luft. Um zu sehen, ob eine intensivere Ätherextraktion den Geruch des Flußspats wegnähme, behandelte ich den Flußspat 1 Tag lang im Soxhletapparat mit Äther. So ging aber nur noch eine kaum wägbare Menge Substanz in den Äther. Der Flußspat roch dagegen nach dem Trocknen und Pulvern genau wie vorher, so daß ich Wyruboffs Experiment nicht bestätigen kann.

<sup>1)</sup> l. c. S. 341.

<sup>2)</sup> Der verwendete Äther war zuerst mit Wasser geschüttelt, dann über  $\text{CaCl}_2$  einige Stunden getrocknet und nun destilliert worden. Er hinterließ beim Verdampfen in einer Menge von 100 cc keine Spur von Rückstand.

Als der extrahierte Flußspat nach Befreiung vom Äther im Glühröhrchen erhitzt wurde, zeigte er fast kein Sublimat mehr. Das Fluorammonium ist also wohl vom Äther oder Waschalkohol gelöst worden. Möglicherweise rührten die weißen Dämpfe beim Erhitzen des Schalenrückstandes zum Teil von diesem Körper her.

#### **Extraktion und Verarbeitung der radioaktiven Begleitsubstanz des Wölsendorfer Flußspats.**

Wölsendorfer Flußspat, der stark mit gelbgrünem Uran-glimmer durchsetzt war, wurde gepulvert und gut durchgemischt.

Zur Messung der Radioaktivität diente ein Elster-Geitel-sches  $\alpha$ -Strahlenelektroskop<sup>1)</sup> von der Kapazität 8,5 cm. Die Substanz wurde auf einem Tellerchen in dünner Schicht ausgebreitet und der Sättigungsstrom stets bei einem Plattenabstand von 3,5 cm gemessen. Bei den Messungen ist der Einfachheit wegen der Voltabfall nach Abzug der Luftzerstreuung angegeben und auch in elektrostatisches Maß umgerechnet (Zahlen in Klammer).

1 g des obigen Rohmaterials zerstreuten in einer Stunde 14 Volt ( $0,1102 \cdot 10^{-3}$  E. S. E. oder  $0,37 \times 10^{-13}$  Amp.).

Eine größere Menge dieses Rohmaterials wurden in einem Kolben mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 über-gossen, mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand, in der Hauptmenge aus Flußspat und Schwerspat bestehend, war nach dem Trocknen in-aktiv. Das Filtrat samt den Waschwässern wurde bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann erst im Luftbad und später auf dem Drahtnetz erhitzt, wobei Zersetzung und Bildung von Eisenoxyd vor sich ging. Eine Probe dieses Produktes, quali-tativ analysiert, ergab als Hauptbestandteil Aluminium, Eisen und Calcium. Nun wurde mit Salpetersäure erhitzt, mehrmals mit Salzsäure eingedampft, dann mit Wasser und wenig Salz-säure aufgenommen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fiel ein Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 0,1 g betrug. Nach einigen Tagen gemessen, zerstreute er 145 Volt pro Stunde ( $11,4 \times 10^{-3}$  E. S. E.), nach mehreren Wochen sogar 197 Volt in der gleichen Zeit ( $15,5 \times 10^{-3}$  E. S. E.).

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag ward mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Der entstehende

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. Bd. 8, S. 273. 1907.

Niederschlag von  $\text{FeS} + \text{AlO}_3\text{H}_3$  etc. wurde nach genügendem Auswaschen in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert, bis zur Entfernung der meisten Säure eingekocht und dann mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Im Filtrate blieb das Aluminiumhydroxyd, das, mit Chlorammonium wieder abgeschieden, sich als inaktiv erwies. Der Eisenoxydniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, stark eingedampft und mit überschüssiger Ammoniumkarbonatlösung versetzt, um das Uran zu lösen, dann filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Er erwies sich als sehr stark aktiv: 1 g davon zerstreute in einer Stunde 1232 Volt ( $9,7 \times 10^{-3}$  E. S. E.). Die Gesamtmenge wurde in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und abgeraucht. Auf Zusatz von Wasser ging nicht mehr alles in Lösung. Die Lösung samt Waschwässern wurde mit schwefliger Säure reduziert und im  $\text{SO}_2$ -Strom so lange auf dem Wasserbad eingedampft, bis eine Ausscheidung begann. Nach deren Vollendung wurde abfiltriert und das Filtrat weiter im  $\text{SO}_2$ -Strom eingeeengt. Zunächst entstanden zwei Ausscheidungen (von Gips, der mit etwas Eisenoxyd vermischt war), die sich als ganz schwach aktiv erwiesen. Zuletzt fiel Eisenvitriol völlig inaktiv aus. Der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand betrug 0,15 g und war stark aktiv; er zerstreute 2223 Volt in der Stunde ( $116 \times 10^{-3}$  E. S. E.). Da er kieselsäurehaltig war, wurde er mit Flußsäure abgeraucht, erhitzt, schwach geglüht und mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei fast alles in Lösung ging. Ein kleiner, unwägbarer Rückstand erwies sich aber als sehr stark aktiv und zerstreute nach dem Auswaschen und Trocknen 1941 Volt pro Stunde. Die Lösung wurde mit 4 Tropfen Chlorbariumlösung gefällt und der Barytniederschlag nach dem Trocknen gemessen. Er zerstreute 201 Volt in der Stunde. Das Filtrat vom Barytniederschlag war schwach eisenhaltig. Zur Trockene verdampft zerstreute es 5830 Volt pro Stunde. In Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, gab es einen ganz geringen Eisen-niederschlag, der 551 Volt pro Stunde zerstreute. Die Platinschale, in der die letzte Operation vorgenommen worden war, erwies sich nach dem Ausleeren und Auswaschen mit heißem Wasser als sehr stark radioaktiv. Sie zerstreute im Elektroskop 8163 Volt pro Stunde und behielt diese Aktivität wochenlang, obwohl man keine Spur von Substanz auf ihr entdecken konnte.

Die Natur der radioaktiven Trennungsprodukte konnte bisher noch nicht festgestellt werden, doch sieht man, daß recht erheblich radioaktive Bestandteile in den Beimengungen des Flußspats vorhanden sind. Diese sollen nun konzentriert und dem durch Hitze entfärbten und geruchlos gemachten Wölsendorfer Flußspat beigemischt werden, um zu sehen, ob er sich unter ihrem Einfluß wieder färbt und riechend wird.

## 2. Der Kupferuranit.

Bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge wird in einem Steinbruch der Waldabteilung „Fuchsbau“ ein Kupferuranglimmer in geringer Menge gefunden, der in radioaktiver Hinsicht von Interesse ist. Prof. Dr. Günther in Kulmbach hat nämlich gezeigt, daß dies Mineral sehr stark aktiv ist. Seine Messungen auf 1 g und 1 Min. umgerechnet ergaben einen Sättigungsstrom von 12,5 E. S. E. Durch Bestimmung der induzierten Aktivität zeigte dann Günther, daß sich Radium in diesem Uranit befindet. Er bildet würfelförmige oder längliche Kriställchen von grüner Farbe, die auf einer Seite noch Bestandteile der Unterlage, auf der sie aufsaßen (Granit), enthielten. Diese granitischen Beimengungen wurden so vollständig als möglich losgelöst, aber ganz war das nicht möglich. Das vorbereitete Material wurde homogen gepulvert und in dem vorher erwähnten  $\alpha$ -Strahlenelektroskop gemessen (Kapazität 8,5ccm). 1 g zerstreute in einer Stunde 18672 Volt nach Abzug der Luftzerstreuung (0,147 E. S. E.).

2,5 g Uranitpulver wurden in verdünnter Salpetersäure (sp. = 1.2) gelöst, mit Wasser versetzt und filtriert. Es blieb ein Rückstand, der nach dem Auswaschen und Trocknen 0,03 g wog und in einer Stunde 150 Volt zerstreute (0,0394 E. S. E.). Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde unter gutem Umrühren mit einer Turbine in einen Überschuß von konzentriertem Ammoniak eingetragen. Der entstandene Niederschlag wurde von neuem gelöst und in der gleichen Weise durch Ammoniak wieder gefällt. Das nur noch schwach blaue Filtrat dieses Niederschlags wurde samt Waschwässern mit den zuerst erhaltenen vereinigt, eingedampft. Der Rückstand mit Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abgeschiedene Schwefelkupfer wog nach dem Auswaschen und Trocknen 0,15 g. Sie zerstreuten in einer Stunde 90 Volt.

Der uran- und phosphorsäurehaltige Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt und siedend heiß mit einer ebensolchen Lösung von 0,5 g Bariumchlorid in Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Bariumsulfat, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gemessen, zerstreute in Menge von 0,5 g in einer Stunde 4938 Volt, vier Wochen später dagegen 9332 Volt (0,078 E. S. E. resp. 0,147 E. S. E.).

Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde in der gleichen Weise noch zweimal mit je 0,5 g Bariumchlorid gefällt. Die 2. Fällung zerstreute in einer Menge von 0,4 g 39 Volt, die 3. 27 Volt in einer Stunde, also ungleich viel weniger.

Das Filtrat wurde dann mit Schwefelammonium in der üblichen Weise gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst. Er ging nur noch teilweise in Lösung, und es hinterblieb ein bläulich gefärbter Rückstand von 0,1 g, der in einer Stunde 1104 Volt (0,0869 E. S. E.) zerstreute, die Aktivität aber nach und nach verlor. Die Lösung schied beim Eindampfen einen Niederschlag ab, der abfiltriert und gemessen wurde. Er zerstreute in einer Menge von 0,4 g 1736 Volt pro Stunde (0,0342 E. S. E.) und enthielt wie der vorhergehende Phosphorsäure. Die letzte Lösung wurde nun mit Ammoniak gefällt, und das uransäure Ammonium zerstreute in einer Menge von 0,5 g erst 2143 Volt pro Stunde, dann vier Wochen später 2546 Volt (0,033 resp. 0,04 E. S. E.) in der gleichen Zeit. Aus dem ersten Radiumbariumsulfatniederschlag konnte in der üblichen Weise das Radium noch stark angereichert werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, und in einer besonderen Arbeit soll gesehen werden, ob sich die meisten Produkte der Uranzerfallsreihe, besonders Polonium, Radioblei etc. auch hier nachweisen lassen.

Bei diesen Arbeiten unterstützte mich in ausgezeichneter Weise Herr cand. chem. F. Roßteutscher, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Zu besonderem Dank bin ich aber Herrn Prof. Dr. Lenk verpflichtet, der mir Material in reichster Weise zur Verfügung stellte.

Zu dieser Untersuchung standen mir Mittel aus der Dr. von Petri'schen Stiftung der hiesigen Universität zur Verfügung.

Erlangen, Ende Juli 1914.

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

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [46](#)

Autor(en)/Author(s): Henrich Ferdinand

Artikel/Article: [Über radioaktive Mineralien in Bayern. 1-14](#)