

Über radioaktive Mineralien in Bayern¹⁾;

von

F. Henrich.

Zweite Mitteilung.

I. Über den Flußspat vom Wölsenberg.

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der Flußspat vom Wölsenberg bei Wölsendorf in der Oberpfalz (der sog. Stinkfluß) seine Färbung und seinen Geruch dem Einfluß radioaktiver, ihn begleitender Mineralien (Uranglimmern) verdanken könne.³⁾ Ich wollte versuchen, die Frage experimentell zu prüfen. Das konnte inzwischen durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Professoren Dr. Stefan Meyer vom Institut für Radiumforschung in Wien und Dr. E. Goldstein in Berlin geschehen. Es sei mir gestattet, beiden Herren auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Nach den schon früher referierten Versuchen von Doelter spricht Flußspat auf Radiumstrahlen leicht an und verfärbt sich schnell unter deren Einfluß. Stefan Meyer und K. Przibram fanden dann weiter, daß das Mineral durch β -Strahlung blau gefärbt wird und danach bereits in heißem Wasser bis herunter zu 60° thermoluminisziert. Bei mehrstündigem Kochen verschwindet diese Eigenschaft, und das Material entfärbt sich auf seine ursprüngliche Farbe. Wie Kunzit zeigt Flußspat die Eigenschaft, durch β - γ -Strahlen bei wesentlich niedriger Temperatur zum Leuchten zu kommen; mit der Rückveränderung der Farbe kann dies Verhalten wieder zum Verschwinden gebracht werden.⁴⁾ Privatim teilte mir Herr St. Meyer

¹⁾ Diese Arbeit ist als ein Teil der Untersuchung der Wässer und Mineralien Bayerns auf Radioaktivität zu betrachten.

²⁾ Sitzungsber. d. Physik.-Med. Sozietät in Erlangen, Bd. 46. 1 ff. (1914).

³⁾ Wie mir Herr Dr. Laubmann in München kürzlich privatim mitteilte, hat auch er vermutet, daß der Geruch des Wölsenberger Flußspats mit radioaktiven Erscheinungen zusammenhängt.

⁴⁾ Stefan Meyer u. K. Przibram, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Abt. II a. 1912, S. 1413.

noch mit: Flußspat „läßt sich leicht verfärben, wird violett — nach unserer Anschauung infolge Entladung des Ca-Ions — und es wird dabei eine Grenze der Intensität der Verfärbung erreicht, die durch weitere Bestrahlung nicht vertieft werden kann. Im Dunkeln aufbewahrt, entfärbt sich ein so verfärbtes Stück nur sehr langsam unter dem Einfluß ionisierenden Lichtes oder durch Erwärmung leicht. Wir haben hier (in Wien) zahlreiche Flußspatvarietäten untersucht und sind auch zu der Anschauung gekommen, daß das häufig in der Natur auftretende Vorkommen, bei denen die Masse beispielsweise grün, die Spitzen violett sind, dadurch zu erklären ist, daß im Druseninnern die Spitzen mit, wenn auch sehr verdünnten, so doch Radium-haltigen Lösungen oder Emanationen in Kontakt waren und im Verlaufe langer Zeit derart ihre Farbe erhielten“.

Herr Professor Dr. Stefan Meyer hatte nun die Liebesswürdigkeit, ein Stück krystallisierten, farblosen Flußspats, den ich ihm sandte, längere Zeit hindurch (2–3 Monate) den Strahlen von ca. 1 g RaCl_2 auszusetzen. Ich wollte dann sehen, ob der Spat sich zu einer solchen Intensität färbt, wie sie dem Wölsendorfer Flußspat eigen ist, und ob er dann beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch des Stinkflusses zeigt. Die α -Strahlen waren nach Mitteilung von Herrn Professor Stefan Meyer nicht zur Wirkung gekommen. Bei der Bestrahlung verhielt sich der von mir eingesandte Flußspat, wie es bei anderen Stücken bereits beobachtet worden war. Er färbte sich rasch, dann aber wollte die Farbe nicht mehr recht tiefer werden, obwohl die Bestrahlung noch beinahe einen Monat fortgesetzt wurde. So kam im Februar 1915 ein Stück in meine Hände, das schön blau gefärbt war — im Innern anscheinend mehr als außen —, das aber in $\frac{1}{2}$ cm dicker Schicht noch durchaus durchsichtig sich erwies. Da es nun von den durchsichtigen Varietäten des Wölsendorfer Flußspats bekannt war, daß sie beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch nicht zeigen, so war auch von diesem Stück Geruchsentwicklung nicht zu erwarten, und in der Tat zeigte es weder damals noch später und bis zum heutigen Tage den Gestank beim Zerschlagen. Die Farbe des bestrahlten Flußspats ging beim Liegen im Dunkeln etwas zurück, aber heute nach $2\frac{1}{2}$ Jahren ist das Stück noch ziemlich intensiv blau gefärbt. Beim Er-

hitzen zeigten Teile dieses Stückes damals wie heute noch eine schöne und charakteristische Erscheinung, die man entweder an einem mit der Pinzette gehaltenen Stückchen oder an Pulver, das sich in einem spitz ausgezogenen Glühröhrchen befindet, beobachten kann. Schon nach ganz schwachem Erhitzen leuchtet der Flußspat mit einem intensiv grünen Licht. Beim längeren und stärkeren Erhitzen verschwindet dies intensiv grüne Licht, und an seine Stelle tritt ein blaßviolett, das der Thermolumineszenz des unbestrahlten Flußspats eigen ist. Es macht den Eindruck, als ob sich das grüne Leuchten von der Flußspatmasse gleichsam wegsублиmieren lasse. Einmal verschwunden, kehrt das grüne Leuchten ohne erneute Bestrahlung nicht mehr beim Erhitzen wieder. Man sieht dann immer nur das blaßviolette Leuchten, das allen Flußspaten eigen ist.

Auch heute noch ist das bestrahlte Flußspatstück schwach radioaktiv, eine Eigenschaft, die ihm vor der Bestrahlung abging.

Da bei diesem Bestrahlungsversuch die α -Strahlen abgeschirmt waren (bei ihrer geringen Durchdringungsfähigkeit konnte man sich ja keine erhebliche Wirkung versprechen), so wollte ich noch feststellen, ob positiv geladene Strahlen von größerer Masse nicht doch von Einfluß wären. Darum bat ich Herrn Professor Dr. Goldstein in Berlin, ob er mir nicht farblosen Flußspat mit Kanalstrahlen behandeln wolle. In der entgegenkommendsten Weise hat der berühmte Entdecker der Kanalstrahlen meiner Bitte entsprochen und mir drei Stückchen Flußspat, darunter Stinkfluß, der Wirkung von Kanalstrahlen ausgesetzt. Er schrieb mir darüber folgendes: „Ich habe nun dasjenige Stück, das jetzt in rosa Seidenpapier gewickelt ist (es war schwach gefärbter Flußspat), den Kanalstrahlen ausgesetzt und zwar jede Stelle mindestens 10 Minuten, die meisten Stellen aber länger, bis zu 20 Minuten. Ein Geruch bei nachträglichem Ritzen war jedoch nicht zu bemerken. Die von mir sonst beobachteten Änderungen durch Kanalstrahlen pflegten in Bruchteilen einer Minute erkennbar zu werden. Auch das farblose Stück reagierte nicht mit einer Farbänderung. Von dem Wölsendorfer Mineral habe ich ein kleines Stück abgetrennt, um es im Vakuum spektroskopisch auf Gasentbindung beim Erhitzen zu untersuchen. Doch trat bei Erhitzungen,

die gewöhnlichem Thüringer Glas noch zugemutet werden konnten, keine erkennbare Entbindung von Haloidgas ein.“

Es hat sich somit ein experimenteller Beweis dafür, daß der Geruch des Wölsendorfer Flußspats durch Strahlen radioaktiver Beimengungen bedingt werde, nicht erbringen lassen. Ausgeschlossen ist meines Erachtens die Ansicht, daß durch Entladung von Fluorionen freies Fluor im Wölsendorfer Flußspat gebildet werde, nicht. Denn was intensive Strahlung in wenigen Monaten nicht bewirkt, das könnte Jahrtausende andauernde schwächere Strahlung fertig bringen, zumal für die alte von O. Loew seinerzeit geäußerte Ansicht, daß dem Wölsendorfer Flußspat Cerium beigemischt ist und ursprünglich vorhandenes CeF_4 sich bei der Entstehung des Stinkflusses in $\text{CeF}_3 + \text{F}$ zerlegt habe, kein Anhaltspunkt mehr besteht. Wie früher mitgeteilt, habe ich mich vergeblich bemüht, Cerium im Wölsendorfer Flußspat aufzufinden. Als ich mich nun an Herrn O. Loew mit der Bitte wandte, mir seine Methode zum Nachweis des Ceriums mitzuteilen, schrieb er mir, daß auch ihm ein Nachweis dieses Elementes nicht so geglückt wäre, daß er seine Anwesenheit mit Sicherheit öffentlich behaupten könne. Er habe seine Schlüsse seinerzeit auf den Angaben von verschiedenen Mineralogen aufgebaut, die ihm gesagt hätten, daß seltene Erden, darunter Ceroxyd, im Wölsendorfer Flußspat vorhanden wären. Die Versuche, den Geruch bei Flußspat künstlich zu erzeugen, werden fortgesetzt. Daß der Geruch des Stinkflusses von Fluor herrührt, wird von dem besten derzeitigen Kenner dieses Elementes, Herrn Professor Dr. O. Ruff mit den Worten bestätigt: „Ich habe den Spat in einem eisernen Mörser (sog. Pillenmörser) zerrieben. Der dabei auftretende Geruch ist typisch derjenige von Fluor, so sehr, daß der Gehalt des Fluors an Ozon¹⁾ nur sehr klein sein kann, wahrscheinlich gleich Null. Nach wenigen Sekunden verschwindet der Fluorgeruch, und an seine Stelle tritt derjenige von Ozon und schließlich von Wasserstoffsuperoxyd. Das Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd dürfte durch den Feuchtigkeitsgehalt des Spates, Mörsers und der Luft veranlaßt sein.“

Da nicht alle Laboratorien in der Lage sind, Fluor dar-

¹⁾ Vgl. H. Moissan, „Das Fluor und seine Verbindungen“, deutsche Ausgabe, 1900, S. 202.

zustellen und den jungen Chemikern den Geruch dieses Elementes zu vermitteln, so wäre es in solchen Fällen angebracht, in der Vorlesung eine Reibschale mit Stückchen von Stinkfluß herumzuschicken, der immer wieder beim erneuten Reiben Fluorgeruch entwickelt. Im Wölsendorfer Flußspat und dem von Moissan untersuchten von Lantigné im Beaujolaisgebirge haben wir somit Fälle, wo Fluor frei in der Natur vorkommt.

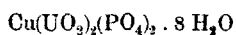
II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, (Chalkolith, Tobernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge.

In der ersten Abhandlung habe ich bereits einige Versuche mitgeteilt, die ich mit dem oben genannten Kupferuranglimmer vom Fichtelgebirge anstellte. Sie bestätigten den Befund H. Günthers¹⁾, daß dies Mineral eine sehr starke Radioaktivität besitzt. Von den Kupferuraniten verschiedenen Herkommens sind bereits einige Analysen bekannt, deren Resultate wir im folgenden wiedergeben:

- I. Kupferuranit vom Schneeberg in Sachsen (Grube Wolfgang Maassen).
- II. Kupferuranit vom Gunnialake bei Callington, Cornwall.
- III. Kupferuranit aus Cornwall, vgl. v. Werther, dies. Journ. 43, 334 (1848).
- IV. Kupferuranit vom Fuchsbau im Fichtelgeb. Von A. Schwager²⁾ analysiert.

	I.	II.	III.	IV.
CuO	8,92	8,50	8,27	7,45 %
UO ₃	56,75	59,67	59,03	UO ₂ = 60,00 „
SiO ₂	4,21	0,40	—	— „
P ₂ O ₅	14,25	14,00	14,34	15,01 „
H ₂ O	14,70	15,00	15,39	18,34 „
	98,83	97,57	97,03	100,80 %

Auf Grund dieser Analysen hat man die Formel:



für den Kupferuranit aufgestellt.

¹⁾ Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge. Dissertation zur Erl. des Dr. der techn. Wissenschaften an der Technischen Hochschule zu München, Kulmbach 1914, S. 29.

²⁾ L. v. Ammon, Über radioaktive Substanzen in Bayern. Geognost. Jahreshb. 1910, S. 193.