

# Über die Radioaktivität von Mineralien.

## I. Pyromorphite

(Vorläufige Mitteilung<sup>1</sup>)

von

**M. Bamberger** und **G. Weissenberger.**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Im Jahre 1905 berichtete Danne<sup>2</sup> über ein neues radioaktives Mineral, einen Pyromorphit von Issy-l'Évêque. Die einzelnen Handstücke zeigten eine sehr verschiedene Aktivität; der Radiumgehalt überstieg in einzelnen Fällen den der Pechblende, gewöhnlich aber waren die Proben bedeutend ärmer. Danne konnte in dem Mineral kein Uran nachweisen und nahm daher an, daß das Radium nach vollendeter Bildung des Pyromorphites durch aktive, Radiumsalz führende Wässer hinzugekommen war. Eine Stütze dieser Hypothese glaubte er darin zu sehen, daß solche Wässer in dem betreffenden Gebiet mehrfach aufgefunden werden konnten.

Die beträchtlichen Schwankungen des Radiumgehaltes, die zum Teil große Aktivität und das Fehlen von Uran ließen die nähere Untersuchung des Minerals wünschenswert erscheinen. Die Anregung dazu verdanken wir Herrn Prof. H. Mache.

---

<sup>1</sup> Wiewohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehen wir uns doch veranlaßt, das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial zu veröffentlichen, da wir durch äußere Umstände genötigt sind, die Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen.

<sup>2</sup> C. r. d. l'Acad. des sciences, 140 (1905), 241.

Die Bestimmung des Radiums und des Thoriums wurde nach dem von H. Mache<sup>1</sup> angewendeten Verfahren vorgenommen, wozu die Substanz in Lösung gebracht werden mußte.

Der Aufschluß des Pyromorphits erfolgte zunächst durch Lösen des feingepulverten Minerals in Salpetersäure. Es zeigte sich aber, daß die Werte, welche man durch Messung von den so hergestellten Lösungen erhielt, nicht in allen Fällen mit den auf Grund der beiläufigen Prüfung der Strahlung des Mineralpulvers zu erwartenden Resultaten übereinstimmten. Die Ursache der Abweichungen vermutete man darin, daß sich aus eventuell von dem unterliegenden sulfidischen Erz den Bruchstücken anhaftenden Spuren von Schwefelverbindungen unter der Einwirkung der Salpetersäure Schwefelsäure gebildet haben könnte, die zur Ausfällung des Radiums Anlaß gab. Die Auflösungsmethode wurde demgemäß dahin geändert, daß man den Pyromorphit zunächst wie oben mit Salpetersäure behandelte, die kochende Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Bariumchlorid versetzte und mehrere Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzufügte. Den Niederschlag trennte man nach dem Absitzen von der darüberstehenden Lösung, wusch ihn auf dem Filter und schloß ihn durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat im Nickeltiegel auf. Die Schwefelsäure wurde sorgfältig durch Auslaugen mit Wasser, Kochen mit Natriumcarbonatlösung, Waschen und Wiederholen dieses Vorganges entfernt; den Rückstand löste man in Salzsäure, dampfte zur Trockene, nahm mit salzsaurem Wasser auf und filtrierte. Um eine Ausscheidung von Bleichlorid beim Abkühlen der Lösungen zu vermeiden, war es notwendig, mit großen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Die Werte, welche nach diesem Verfahren gewonnen wurden, waren tatsächlich in einigen Fällen höher als die aus den salpetersauren Lösungen und entsprachen vollkommen den nach den Strahlungsmessungen erhaltenen Angaben. Wir haben uns daher im weiteren der Barytmethode bedient.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

---

<sup>1</sup> H. Mache und M. Bamberger, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch., Wien, mathem.-naturw. Klasse; Bd. 123, Abt. II a, Februar 1914.

Nr.	Fundort	Gramm Radium	Gramm Thorium	Bemerkungen
		pro Gramm Mineral		
1	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$1 \cdot 30 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 46 \cdot 10^{-5}$	dunkelgrüne Krystalle
2	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$7 \cdot 34 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 88 \cdot 10^{-5}$	dunkelgrüne Krystalle
3	unbekannter Fundort	$4 \cdot 90 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 17 \cdot 10^{-4}$	grüne, knollige Bildungen
4	unbekannter Fundort	$3 \cdot 08 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 20 \cdot 10^{-5}$	grüne Zapfen
5	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$9 \cdot 66 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 33 \cdot 10^{-5}$	kleine grüne Krystalle
6	Isof (Breisgau)	$4 \cdot 65 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 36 \cdot 10^{-5}$	dunkelbraune Krystalle mit grünen Partien
7	Ems (Hessen-Nassau)	$8 \cdot 44 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 78 \cdot 10^{-5}$	braune Krystalle
8	Ems (Hessen-Nassau)	$7 \cdot 41 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 63 \cdot 10^{-5}$	braune Krystalle
9	Ems (Hessen-Nassau)	$6 \cdot 31 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 11 \cdot 10^{-5}$	hellbraune Krystalle
10	Ems (Hessen-Nassau)	$3 \cdot 04 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 32 \cdot 10^{-5}$	hellbraune Krystalle

Die vorstehenden Zahlen lassen bereits einige Schlüsse zu. Zunächst ergibt sich, daß der Radiumgehalt der Pyromorphite großen Schwankungen unterworfen ist, wogegen die Thoriummenge in weit engeren Grenzen wechselt und niemals höhere Beträge erreicht. Auch innerhalb eines Gebietes scheinen Verschiedenheiten vorzukommen, wie der Vergleich der Pyromorphite von Johanngeorgenstadt zeigt. Andererseits weisen die Stufen von Ems eine ziemliche Konstanz auf; doch könnte es sich im letzteren Fall zufällig um Fundstücke von einander nahegelegenen Örtlichkeiten handeln. Fast durchwegs lagen gut ausgebildete Krystalle zur Untersuchung vor. Nach der Annahme Danne's müßte das Radium in sie durch Infiltration mit Radiumsalz führenden Wässern gelangt sein; diese Hypothese erscheint aber aus mehrfachen Gründen unwahrscheinlich. Der Pyromorphit stellt eine Bildung aus wässerigen Lösungen dar, die im eisernen Hut, am Ausgehenden von

Bleierzlagerstätten vorkommt, wo bleisalzhaltige Wässer oder Bleierze mit solchen Lösungen zusammentreffen, die Phosphorsäure und Chloride führen. Das Blei entstammt den darunterliegenden sulfidischen Erzen, die Phosphorsäure kommt zu meist aus dem Apatit, aus welchem kohlenensäurehaltige Wässer  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aufnehmen,<sup>1</sup> mitunter kann sie, wie das Chlor, der Humusdecke ober Tag entnommen sein.<sup>2</sup> Wo sich die beiden Lösungen vereinigen, d. i. in unmittelbarer Nähe des Grundwasserspiegels, scheidet sich der Pyromorphit ab. Es wäre nun unverständlich, daß das Mineral, das sich aus wässrigen Lösungen gebildet hat, durch andere Wässer eine Zufuhr von Radium erhält, ohne von diesen angegriffen und verändert zu werden. Die geprüften Stufen zeigten jedoch durchaus unverwitterte und unveränderte Krystalle. Weiters müßte in den Krystallen aus den Wässern, welche nur eine verschwindend kleine Menge an Radiumsalz enthalten, eine beträchtliche Konzentration des Radiumsalzes stattfinden; eine Sorption radioaktiver Substanzen ist aber bis jetzt nur an Kolloiden, nicht aber an Krystalloiden nachgewiesen. Zudem müßte die Sorptionskraft der krystallisierten Substanz sehr groß sein, weil eine Anreicherung bis zu bedeutenden Werten vorkommt. Die homogene Infiltration eines so dichten Minerals wie des Pyromorphits ist nur schwer denkbar; vielmehr sollte, wenn man Danne's Annahme gelten läßt, eine Konzentration des Radiums in den äußeren Partien des Krystalls stattfinden, da hier das mit dem Wasser zugeführte Radiumsalz zur Adsorption gelangt. Wir haben diese Folgerung experimentell geprüft, indem wir völlig homogene, unverletzte und abgewogene Krystalle aus einer Stufe von Johanngeorgenstadt mit Salpetersäure behandelten, bis sie zum Teil gelöst waren. Der Rest wurde gut gewaschen, getrocknet, gewogen und nachher vollends gelöst. Die beiden Lösungen, welche bekannte Gewichtsmengen des gleichen Krystalls enthielten, jedoch einerseits aus den Oberflächenpartien, andererseits aus den inneren Teilen stammten, bereiteten wir

---

<sup>1</sup> Vgl. Beck, Erzlagerstätten, II, 325.

<sup>2</sup> Roth, Chemische Geologie, I, 246.

in der oben angegebenen Weise für die Messung vor. Diese ergab:

Lösung	Gramm Radium	Gramm Thorium
	pro Gramm Substanz	
1	$7 \cdot 28 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 89 \cdot 10^{-5}$
2	$7 \cdot 36 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 72 \cdot 10^{-5}$

Es ist somit eine verschiedene Konzentration in den einzelnen Teilen des Krystalls innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nicht nachzuweisen; die radioaktiven Elemente sind vollkommen gleichartig verteilt.

Die Vorstellung Danne's dürfte demnach nicht haltbar sein. Man muß vielmehr annehmen, daß die Radioelemente gleich bei der Bildung des Minerals in diesem abgelagert worden sind. Als Quelle derselben kommen sowohl die Bleierze als auch der Apatit oder radioaktive Gesteine der Nachbarschaft in Betracht. Bei der Abscheidung findet eine weitere Konzentration statt, da das Radium und das Mesothorium zum größten Teil mit den ersten Niederschlägen oder Krystallisationen aus einer Lösung zu Boden fallen. Da sich dieser Vorgang kontinuierlich vollzieht, baut sich der Krystall, solange die Wässer nicht wechseln, vollkommen homogen auf. Im anderen Falle werden wir verschiedene Schichten am Krystall wahrnehmen können.<sup>1</sup>

Untersuchungen, die wir an Gesteinen und Quellsedimenten angestellt haben,<sup>2</sup> zeigen, daß die Bergwässer aus dem Gestein, in welchem Radium und Mesothorium zweifellos im Gleichgewicht mit Uran und Thorium stehen, fast ausschließlich die beiden ersten Elemente lösen. Das Fehlen von Uran würde sich demnach aus der Entstehungsgeschichte des Pyromorphits leicht erklären; jedenfalls ist zu erwarten, daß das Verhältnis von Radium zu Uran sehr zugunsten

<sup>1</sup> Wir werden in einer späteren Arbeit noch auf diese Erscheinungen zurückkommen.

<sup>2</sup> Vgl. die demnächst erscheinende Abhandlung im Zentralbl. f. Min.: »Zur Kenntnis der Quellsedimente«.

des ersteren Elementes geändert ist und das gleiche gilt für das Mesothorium gegenüber dem Thorium. Der Pyromorphit ist nun eine junge Bildung, die im Oscillationsbereich des Grundwasserspiegels gewöhnlich auftritt. Das Radium, welches bei seiner Entstehung hineingelangt ist, wird infolge seiner Halbwertszeit von rund 2000 Jahren noch nicht bemerkenswert abgeklungen sein, wohl aber das Mesothorium mit einer Periode von 5·5 Jahren. Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, stehen die Ergebnisse der Messungen mit diesen Erwägungen völlig im Einklang. Das Mesothorium ist zum größten Teil schon abgeklungen und die vorhandenen Mengen stammen offenbar fast vollständig aus dem wenigen in Lösung gegangenen Thorium her. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Pyromorphiten im Thoriumwert sind demnach gering, wiewohl der Radiumgehalt stark wechselt, weil das Wasser nur sehr wenig von den Thoriumverbindungen aufzunehmen imstande ist.

Von besonderem Interesse scheint eine Beobachtung zu sein, die sich aus der letzten Spalte der Tabelle ableiten läßt. Wie daraus zu ersehen ist, zeigen alle Stufen, die grüne Farbe haben, hohen Radiumgehalt, die braunen jedoch durchwegs einen geringen. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Färbung des Pyromorphits in einem Zusammenhang mit seiner Radioaktivität steht.

Die Fortsetzung der Untersuchungen soll lehren, ob es sich hier um eine Erscheinung von allgemeiner Gültigkeit handelt.

---