

Über die sogenannten Radiobaryte von Teplitz und Karlsbad

Von

Herbert Haberlandt

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1938)

Aus der Sammlung des Quelleninspektors i. R., Herrn Hofrat J. K e n e t t, wurden zahlreiche Proben von Barytkrystallen aus Karlsbad und Teplitz dem Institut für Ra-Forschung in Wien zur Bearbeitung überlassen. Die Untersuchung dieser Proben erfolgte auf Anregung von Herrn Prof. St. M e y e r im Jahre 1936 bis 1938.

J. K e n e t t¹ hatte im Jahre 1904 feststellen können, daß beim Auflegen von Barytkryställchen aus Karlsbad auf photographische Platten eine Selbstphotographie (Radiographie) mit ungleichmäßiger Schwärzung schon in ein bis zwei Tagen eintrat. Weiters wurde dabei beobachtet, daß die schmalen Begrenzungsflächen stärker aktiv waren, welche Erscheinung zusammen mit der ungleichmäßigen Verteilung der Aktivität auch im Bereich der aufgelegten Fläche selbst den Schluß zuließen, daß es sich dabei kaum um isomorphen Einbau der aktiven Substanz im Sinne von $RaSO_4$ — $BaSO_4$ handelt.

Durch eine Reihe von Radiographien wurde nun neuerlich einwandfrei festgestellt, in welcher Weise die Aktivität bei den Schwerspatkristallen verteilt ist. Zunächst konnte ich nachweisen, daß die stärksten Schwärzungen eine deutliche Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Krystalle derart zeigen, daß feine Risse, Rillen und sonstige Vertiefungen eine besonders starke Aktivität aufweisen. Vgl. Fig. 1 Barytkryställchen von Karlsbad (Marktbrunnen und Mühlbrunnen), Auflagedauer auf der Platte (Agfa Kontrast) 6 Tage. Eine Zonarstruktur der Einlagerungen kommt dabei nicht zum Ausdruck.

Durch Abschleifen der Oberfläche bei einigen Schwerspatkristallen aus Karlsbad, deren Radiographie starke Schwärzungen aufweisen, konnte weiters der einwandfreie Nachweis erbracht werden, daß die aktiven Stellen auf die Krystalloberfläche beschränkt

¹ J. K e n e t t, Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen. Sitzungsber. Akademie Wien, Math.-naturw. Kl. II a, 113, 753, 1904.

sind, da die abgeschliffenen Baryte keine deutliche Einwirkung auf die Platte zeigen.

Aus dem Gebiet von Teplitz zeigte nur ein bläulichgrüner Baryt mit rötlichbraunen Eisen reichen und Schwefelkies führenden Überzügen, der zusammen mit Quarzporphyr¹ und Hornstein vorkommt, eine starke Schwärzung auf der Platte, wobei die Radiographie wieder deutlich die ungleichmäßige Verteilung der Aktivität erkennen läßt. Vgl. Fig. 2.

Die stärkste Einwirkung besitzen jene Stellen der Krystalloberflächen, aber auch der Spaltflächen, die eine gewisse Rauigkeit oder Unebenheit aufweisen und mit einer dünnen Haut oder einer dickeren Schichte einer rötlichbraunen Substanz überzogen sind, die sich besonders in den Hohlräumen angereichert vorfindet. Glatte Spaltflächen, frei von Überzügen, sind ohne Einwirkung auf die Platte. Offenbar ist also diese Substanz die Trägerin der Aktivität und es liegt nahe, an einen aktiven Quellenabsatz in der Art, wie es der sogenannte Reissacherit² von Gastein ist, zu denken, der in Gelform (Eisenhydroxyd, Eisensulfid, vielleicht auch Kieselsäuregel) gebildet wurde und aktive Elemente adsorbiert enthält.³ Es wurde bereits von J. Sterba⁴ der Niederschlag der Steinbadquelle als radioaktiv befunden und im Niederschlag der analog zusammengesetzten Schlangenbadquelle Cu, Fe, Mn, Al, Ca, Ba, Mg, K, Na, CO₂, SiO₂, H₃PO₄ nachgewiesen.

Im Gegensatz zu dem besprochenen bläulichgrünen Baryt zeigen die gelben Barytkristalle von Teplitz nur eine sehr schwache Einwirkung auf die Platte, was mit Angaben von H. Mache und St. Meyer⁵ in Einklang steht.

Von Herrn O. Wolf wurden im Radiuminstitut Versuche unternommen, um Baryte künstlich zu aktivieren, deren Radiographien von Natur aus keine Schwärzungen aufwiesen. Zu diesem Zwecke wurden gelbe inaktive Spaltstücke in verdünnte RaCl₂-Lösungen (2×10^{-9} g Ra in 26 cm³) durch 12 Tage bis 3 Wochen eingehängt und nach Reinigung mit destilliertem Wasser 4 Wochen lang auf eine Platte gelegt. Die normal entwickelte Radiographie zeigt intensive

¹ Es wurde ein Stück aus der Sammlung des mineralogischen Institutes mit der Fundortbezeichnung Teplitz-Steinbad untersucht. Die Quarze des Porphyr sind bezeichnenderweise Rauchquarze.

² Vgl. E. Dittler und E. Abrahamczik, Über die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen. Zentralbl. f. Min., Abt. A, 1938, p. 201.

³ Es ist möglich, daß diese adsorbierenden Quellabsätze die aktiven Substanzen aus den Thermalwässern so stark an sich ziehen, daß für einen isomorphen Einbau im Baryt nur eine ganz unbedeutende Menge zur Verfügung steht.

⁴ J. Sterba, Studium der Radioaktivität der Niederschläge von Teplitz-Schönerer Quellen. Anzeiger des 4. Kongresses böhmischer Naturforscher und Ärzte. Prag, 1908.

⁵ H. Mache u. St. Meyer, Über die Radioaktivität der böhmischen Bädergruppe. Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl. II a., 114, 355, 1905.

Schwärzungen, deren Verteilung in gleicher Weise durch die Oberflächenbeschaffenheit der Krystallstücke bedingt ist, wie bei den von Natur aus aktiven Baryten. Vgl. Fig. 3.

Aus allen bisherigen Versuchen geht hervor, daß die Baryte selbst nicht auf die photographische Platte einwirken oder zumindest nur sehr schwach, so daß man kaum von Radiobaryten sprechen kann, bei denen die aktive Substanz in einer durch diese Methode erfaßbaren Menge isomorph eingebaut sein müßte. Es handelt sich vielmehr um Baryte mit adsorbierter aktiver Substanz, die offenbar an den ockerartigen Überzügen, welche an Unebenheiten der Krystalloberflächen eingelagert sind, festgehalten wird. In analoger Weise gibt es auch zahlreiche Fluoritvorkommen, welche stark aktive Auflagerungen mit deutlicher Verfärbung¹ aufweisen, die zum Teil in Verbindung mit gelartig ausgeschiedenem Eisensulfid² stehen, ohne daß es nötig ist, von „Radiofluoriten“ zu sprechen. Allerdings gibt es gerade beim Fluorit deutlich erkennbare Übergänge von solchen aktiven Überzügen und Einlagerungen zu submikroskopisch, vielleicht auch anomal mischkrySTALLartig eingebauten Uranverbindungen, die abgesehen von der Verfärbung der Fluorite mit Hilfe des Fluoreszenzspektrums³ im ultravioletten Lichte nach dem Glühen der Fluoritproben nachgewiesen werden können.

Auf die gleiche Weise konnte auch bei dem bläulichgrünen Baryt von Teplitz (Steinbad) durch Beobachtung des Fluoreszenzspektrums im U. V.-Licht bei tiefen Temperaturen (Abkühlung in flüssiger Luft) nach vorsichtigem Glühen⁴ der Spaltstücke eine eigentümliche Struktur beobachtet werden, wie sie für Uranylverbindungen eigentümlich ist. Die unbehandelten Stücke ließen keine derartige Struktur erkennen, so daß die Annahme naheliegt, daß ähnlich wie beim Fluorit das eingebaute Uran durch Oxydation beim Erhitzen in die fluoreszenzfähige Uranylform übergeführt wird. Während der Urangehalt der Fluorite durch Abfangen⁵ des U^{4+} (Ionenradius 1.05 \AA) durch das Ca^{2+} (1.08 \AA) infolge der Ähnlichkeit der Ionenradien erklärbar ist, ist es nicht so leicht verständlich, auf welche Weise das Uran im Schwerspat enthalten sein soll, da die Ionenradien von Ba^{2+} (1.43 \AA) und $Uran^{4+}$ (1.05 \AA) einen größeren Unterschied aufweisen. Am ehesten möchte man an ein

¹ Vgl. H. Haberlandt u. A. Schiener, Über Farbverteilungen beim Fluorit und ihr Zusammenhang mit dem Krystallbau, Z. f. Krist., 90, 193, 1935.

² Vgl. H. Steinmetz, Orientierte Einschlüsse im Fluorit, Z. f. Krist., 58, 330, 1923.

³ Siehe: H. Haberlandt, B. Karlik u. K. Przibram, Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 354, Wiener Ber., II a, 144, 135, 1935.

⁴ Fluoreszenz unbehandelt orange, nach vorsichtigem Glühen, bei Tieftemperatur beobachtet, grünlichgelb; nach starkem Glühen intensiv gelborange, das Tieftemperaturfluoreszenzspektrum verschiebt sich nach längeren Wellen und die Uranylstruktur wird undeutlich.

⁵ Vgl. V. M. Goldschmidt, Drei Vorträge über Geochemie. Geol. För. Förh., 56, 388, 1934.

Abfangen des Urans durch isomorph eingebautes Sr SO_4 denken, da der Ionenradius von Sr^{2+} (1.27 Å) dem Urans schon wesentlich näher kommt.

Sr wurde im Abreißbogen spektrographisch festgestellt.¹

Nach der von Fr. Hernegger² angegebenen Methode wurden Proben desselben Baryts in der Natriumfluoridperle eingeschmolzen, wobei sich im ultravioletten Licht die für Uran eigentümliche gelbgrüne Fluoreszenz zeigte, deren Helligkeit mit einer Eichperle verglichen auf einen Urangehalt in der Größenordnung von schätzungsweise 10^{-4} bis 10^{-5} Gramm pro Gramm Substanz hinweist. Diese Uranmenge reicht natürlich nicht aus, um eine deutliche Einwirkung auf die Platte hervorzurufen, was in Übereinstimmung mit der Radiographie steht, bei der der Baryt selbst inaktiv erscheint. Die ursprüngliche bläuliche Färbung dieses Baryts, die beim Glühen verschwindet und durch Ra-Bestrahlung regenerierbar ist, könnte mit der Eigenaktivität in Zusammenhang stehen, es ist aber auch möglich, daß die stark aktiven Überzüge dafür wirksam sind, die wahrscheinlich einen Radiumgehalt besitzen.

Im Gegensatz zu dem besprochenen Baryt konnte weder bei den gelben Baryten von Teplitz noch bei den kleinen Schwerspatkryställchen von Karlsbad (Marktbrunnen) durch Einschmelzen in Natriumfluoridperlen Uran in deutlich erkennbarer Menge nachgewiesen werden. Aus dem Schrifttum sind bereits Baryte mit Radium, aber ohne Uran bekanntgeworden.³ Auch J. Kenett⁴ gibt an, daß in den Karlsbader Baryten Radium ohne Uran vorkommt.

Die Radioaktivität der Quellen von Teplitz und Karlsbad wurde von H. Mache und St. Meyer⁵ bestimmt, sie dürfte mit der Aktivität der dort vorkommenden Eruptivgesteine (Porphyry und Granit) in ursächlichem Zusammenhang stehen. Bezüglich der Entstehung der Baryte muß hier auf die ältere Literatur⁶ verwiesen werden, eine Klarstellung wird erst nach sorgfältigen Beobachtungen an Ort und Stelle möglich sein.

¹ Die Aufnahme wurde mit einem großen Quarzspektrograph (Fuess) durchgeführt.

² Fr. Hernegger, Methoden für einen empfindlichen Urannachweis in Quellsedimenten, Anzeiger, Math.-naturw. Kl. v. 19. Jänner 1933, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 301 a.

³ J. Yoshimura, The radioactive constituents of hokutolites and other minerals in Japan. Suppl. Scienc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, Nr. 10, 10, 47, 1929. — Vgl. auch R. Ohashi, Note on the plumbiferous Barytes from Shibukuro prefecture of Akita, Japan. Mineral. Magazine, Vol. 19, 73, 1920—1922. Ferner: S. P. Alexandrow, Radiographien tujamujnscher Erze, Z. f. Krist. 65, 141, 1927.

⁴ J. Kenett, l. c. a. O.

⁵ H. Mache u. St. Meyer, Über die Radioaktivität der böhmischen Bädergruppe. Sitzungsber. Wien, Math.-naturw. Kl. II a, 114, 355, 1905. — Vgl. auch H. Mache und F. Kraus, Über den Radiumgehalt der Thermen von Gastein und Karlsbad. Phys. Z., 27, 205, 1926.

⁶ F. Becke, Barytkrystalle in den Quellbildungen der Teplitzer Thermen. Mineral. u. petrogr. Mitt., 5, 82, 1883.

Es sei hier nur auf die bemerkenswerte Angabe von J. K e n e t t verwiesen, wonach die Karlsbader Baryte auch in jüngster Zeit und in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum (ein Krystall bildet sich von 1875 bis 1902) entstehen.

Bei solchen jungen Bildungen herrscht natürlich kein Gleichgewicht zwischen Uran und Radium und da der Gehalt an Uran ohnedies nur sehr klein ist, so muß sich Radium unabhängig vom Uran am Baryt, beziehungsweise an den ockerigen Überzügen adsorbiert haben.

Für die Durchführung einer radiographischen Aufnahme und sonstiger Beihilfe bin ich Frau Doz. Dr. B. K a r l i k, ferner Herrn Dr. Fr. H e r n e g g e r und Herrn Dr. Fr. K o c z y zu Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich Herrn Hofrat Dr. J. K e n e t t für die Überlassung des Arbeitsmaterials meinen besten Dank aussprechen.

Anmerkung bei der Korrektur.

Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von J. H o f f m a n n, Zur Frage der Barytentstehung aus den Karlsbader Quellen, Verh. d. Geol. Bund.-Anst. Wien 1938, S. 186.

Die Erklärung des Verfassers der Aktivitätsverteilung einzelner Barytkrystalle als „die Folge der Diffusionsbeherrschung von Kanten“, wobei alle aktiven isomorphen Atome in den Krystall eingeschlossen werden können, steht in Widerspruch zu den hier mitgeteilten Beobachtungen.

Zusammenfassung.

Bei Barytkrystallen von Teplitz und Karlsbad wurde die Verteilung der Radioaktivität mit Hilfe von Radiographien näher untersucht.

Dabei konnte festgestellt werden, daß die aktive Substanz vorwiegend an die Oberfläche der Krystalle gebunden und in der Weise verteilt ist, daß sie hauptsächlich in Vertiefungen, wie Rillen, Riefungen und Ätzgruben, angereichert erscheint. Die gleiche Abhängigkeit der Aktivitätsverteilung zeigt sich auch bei Radiographien von Barytspaltstücken, die von Natur aus inaktiv waren und durch Einwirkung von verdünnten Radiumlösungen künstlich aktiviert wurden. Wahrscheinlich wird die aktive Substanz an den eisenhydroxyd- und eisensulfidhaltigen Überzügen, wie sie bei den untersuchten Krystallen sowohl in den Vertiefungen der Oberfläche als auch der Spaltflächen häufig eingelagert sind, adsorptiv festgehalten.

Durch Beobachtung des Fluoreszenzspektrums eines bläulich-grünen Baryts von Teplitz bei Tieftemperatur im ultravioletten Licht nach vorherigem Erhitzen konnte eine für Uranylverbindungen eigentümliche Struktur festgestellt werden.

Der Urannachweis konnte mit Hilfe der Fluoreszenzmethode nach Fr. H e r n e g g e r in Natriumfluoridperlen, in welche kleine Proben dieses Baryts eingeschmolzen wurden, bestätigt werden.

Dagegen konnte mit diesen Fluoreszenzmethoden in den Baryten von Karlsbad Uran nicht nachgewiesen werden. Die auf die photographische Platte einwirkende stark aktive Substanz kann daher nicht durch einen Urangehalt wirksam sein, sondern dürfte durch einen Gehalt an Radium, der unabhängig vom Urangehalt ist, die Schwärzungen verursachen.

Tafelerklärung.

- Fig. 1. Radiographie, 6 Tage Selbstbelichtung, Baryte von Karlsbad (Krystalle).
- Fig. 2. Radiographie, 14 Tage Selbstbelichtung, Baryte von Teplitz-Steinbad (Spaltstücke).
- Fig. 3. Radiographie, 3 Monate Selbstbelichtung, künstlich aktivierte Barytspaltstücke.
-

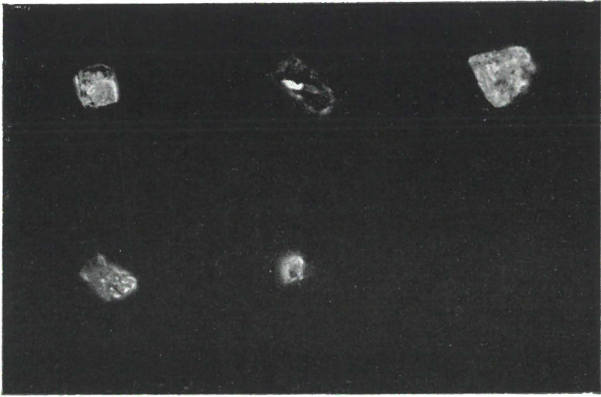


Fig. 1.

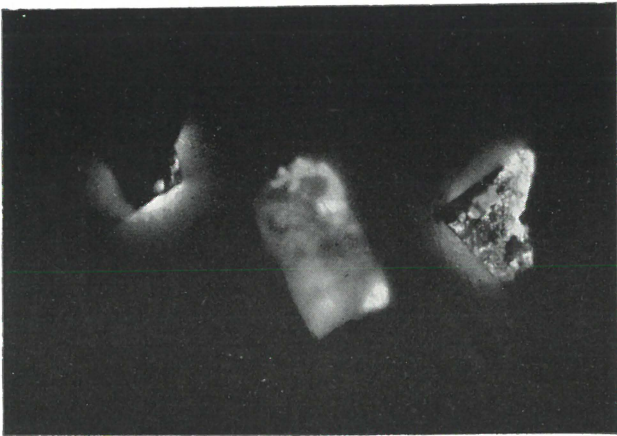


Fig. 2.

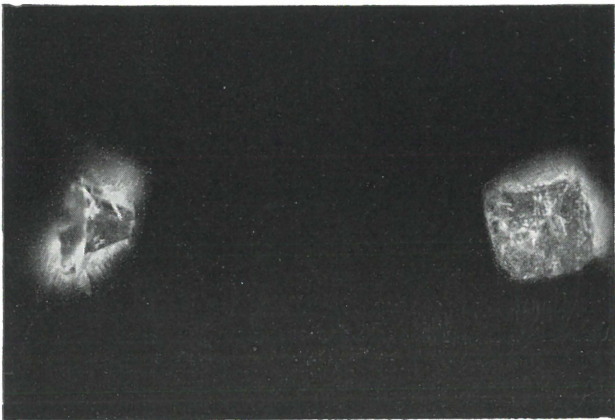


Fig. 3.