

**Haitinger L. und Peters K.**

**Mitteilungen aus dem Institut für Radium-  
forschung.**

III.

**Über Radium und Mesothor aus Monazitsand**

von

**Ludwig Haitinger und Karl Peters.**

Radiologischer Teil von **Stefan Meyer.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.  
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXX. Abt. IIa. Juli 1911.

WIEN, 1911.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI **ALFRED HÖLDER,**

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

III.

## Über Radium und Mesothor aus Monazitsand

von

**Ludwig Haitinger und Karl Peters.**

Radiologischer Teil von **Stefan Meyer.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1911.)

### I. Chemischer Teil.

Zu einer Zeit, als die Kenntnis radioaktiver Substanzen und ihrer Umwandlungen noch wenig entwickelt war, haben wir aus Monazitsand eine kleine Menge aktiver Substanz gewonnen, wobei wir uns zur Kontrolle des Abscheidungsprozesses nur der photographischen Methode und roher elektroskopischer Messungen bedienten.

Ausgangsmaterial war ein bei der Fabrikation von Thor-  
salzen aus dem Rohthorhydroxyd abgefallenes Präparat, das  
wesentlich als Calciumcarbonat anzusprechen war. In Salpeter-  
säure und viel Wasser gelöst, gab es mit ganz wenig Schwefel-  
säure etwas Bariumsulfat, das, als Chlorid einige Male um-  
krystallisiert, eine Kopffraktion gab, deren Bogenspektrum, von  
den Herren F. Exner und E. Haschek untersucht, eine  
Radiumlinie zeigte, wonach wir nicht anstanden, unser Prä-  
parat als Radiumbariumchlorid zu bezeichnen.<sup>1</sup>

Obgleich wir die Sache der Geringfügigkeit der Ausbeute  
wegen schließlich nicht weiter verfolgten, haben wir damals

---

<sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, CXIII, II a, p. 569 (1904).

noch etwas neue Substanz gewonnen und, mit der ersten vereinigt, mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammon behandelt, wodurch geringe, ebenfalls aktive Niederschläge erhalten wurden. Dann wurde mit Salzsäure gekocht, Schwefel abfiltriert, durch Ammoniak und oxalsaures Ammon gefällt, der Niederschlag geglüht, in Bromwasserstoff gelöst und systematisch krystallisiert. So stand das Präparat seit 1904, als wir, durch die Publikation W. Marckwald's<sup>1</sup> angeregt, selbes Herrn Prof. St. Meyer mit der Bitte übergaben, es auf Mesothor zu prüfen.

Das Präparat war durch langes Stehen in nicht ganz dicht verschlossenem Gefäß zerflossen und zeigte einen Bodensatz, der in Wasser schwer löslich war. Durch Abgießen wurden zwei Fraktionen erhalten:

Fraktion *A* (Lösung), etwa 2·5 g Salz enthaltend,

Fraktion *B* (Niederschlag), etwa 0·9 g Salz enthaltend.

Fraktion *B* wurde, wie im folgenden auseinandergesetzt ist, später nochmals gelöst und durch Abfiltrieren und Waschen mit wenig Wasser neuerdings in zwei Teile getrennt:

Fraktion *I* (Lösung), etwa 0·8 g Salz enthaltend,

Fraktion *II* (Niederschlag), etwa 0·074 g Salz enthaltend.

Die Bildung unlöslicher Körper bei langem Stehen von Radiumbariumbromid ist auch von M. Curie und W. Ramsay<sup>2</sup> beobachtet worden. Es ist wahrscheinlich, daß die Gegenwart von Kohlensäure oder Entstehung von Superoxyden die Abscheidung basischer Salze begünstigt. Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. O. Hönigschmid entwickelt altes Radiumchlorid beim Erhitzen im Salzsäurestrom viel Chlor, was auf Gegenwart von Superoxyd schließen ließe.

Eine genaue Untersuchung über die chemische Natur dieser unlöslichen Abscheidung unseres Präparates liegt nicht vor, jedenfalls hat aber die getrennte radiologische Untersuchung

---

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 43, p. 3420 (1910).

<sup>2</sup> Vgl. diese Sitzungsberichte, CXVII, II a, p. 944 (1908) und Comptes Rendus, 145, p. 423 (1907).

von Lösung und Abscheidung Herrn Prof. Meyer ermöglicht, sehr rasch und sicher die Gegenwart von Mesothor und seines nächsten Umwandlungsproduktes, des Radiothor, zu konstatieren. Das letztere befand sich nämlich vorwiegend im Niederschlag, von dem es, ähnlich wie dies von Thorhydroxyd zu erwarten wäre, mitgerissen wurde, während das viel stärker basische Mesothor in der Lösung verblieb. Eine neuerliche spektrographische Untersuchung, welche die Herren F. Exner und E. Haschek vorzunehmen die Güte hatten und für welche wir ihnen zu vielem Danke verpflichtet sind, ergab, daß beide Fraktionen wesentlich aus reinem Bariumsalz bestanden, nur in der Lösung war wieder die Radiumlinie  $3814\cdot61$  sichtbar. Es zeigte sich also auch bei unseren Präparaten, daß das Mesothor sich bei chemischen Reaktionen (Abscheidung als Carbonat, Sulfat, Oxalat) zum Barium gesellt und von diesem sich wie das Radium durch eine etwas geringere Löslichkeit der Haloidsalze unterscheidet, sowie daß es vom Radium überhaupt nicht getrennt werden konnte.

## II. Radiologischer Teil.

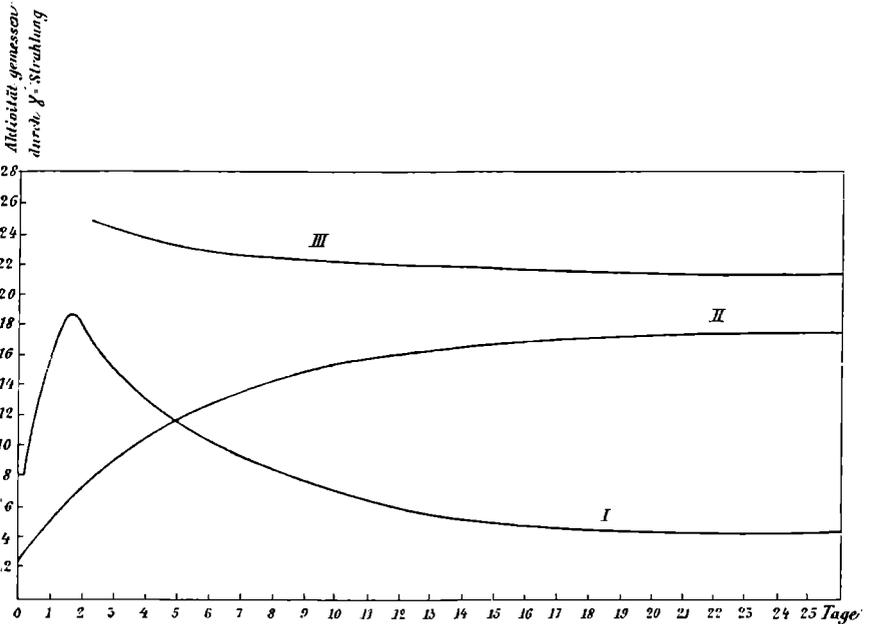
Das Präparat, welches mir von den Herren L. Haitinger und K. Peters übergeben wurde, hatte das Glasfläschchen, in dem es sich seit 1904 befand, intensiv braun gefärbt. Es war stark zerfließlich.

Zur Untersuchung wurde zunächst der leichtlösliche Teil abgegossen. Im Fläschchen hinterblieb dann eine geringe Menge schwerer löslicher Substanz. Der lösliche Teil (*A*) wurde eingedampft, hermetisch eingeschlossen und seine Radioaktivität aus seiner  $\gamma$ -Strahlung gemessen.

Das radioaktive Verhalten ist durch einen Kurvenverlauf, ganz analog der Kurve I der Figur, charakterisiert. Derselbe gibt den von der  $\gamma$ -Strahlung unterhaltenen Sättigungsstrom in seiner Abhängigkeit von der Zeit wieder und läßt sich deuten als bedingt: anfänglich durch die Halbierungskonstante von  $10\cdot6$  Stunden für den aus der Thoremation entstehenden aktiven Niederschlag ( $\text{Th } A \rightarrow D$ ) und weiters für den absteigenden Teil durch die Halbierungskonstante von  $3\cdot7$  Tagen, welche dem Zerfall von  $\text{Th } X$  entspricht.

Es war demnach zu erwarten, daß in dem ungelöst gebliebenen Teil der Substanz (*B*) derjenige radioaktive Körper zurückgeblieben war, der umgekehrt Th X nachzuerzeugen vermag.

Um dies sicherzustellen, wurde nach Ablauf von nahezu 4 Wochen der ungelöste Teil (*B*) wieder in einen löslicheren und einen minder löslichen geteilt. Kurve I und II zeigen die darnach enthaltenen Resultate der Messung der  $\gamma$ -Strahlung.



Kurve II weist den Anstieg auf, der sich aus der Nacherzeugung von Th X ( $HC = 3.7$  Tage) erklären läßt. Enthielte dieser unlöslichere Teil Radium, so würde aus dem Anstieg, der der Emanationsentwicklung ( $HC = 3.85$  Tage) entspricht, sich freilich eine Überlagerung der Kurven bilden, die infolge der Ähnlichkeit der Konstanten keine exakte Trennung in der Deutung gestattete. Daß aber überhaupt in der ganzen Substanz die Strahlung überwiegend nicht von Radium herrühren kann, erhellt aus der durch Summation der Werte I und II entstehenden Kurve III. Diese zeigt einen kleinen Abfall, der wiederum einer  $HC = 3.7$  Tage entspricht, woraus gefolgert

werden muß, daß von der unlöslichen Substanz bei der Trennung in die obigen zwei Fraktionen Spuren verloren gegangen sein müssen. Wäre die gesamte aktive Substanz erhalten geblieben, so hätte diese Summenkurve eine gerade Linie geliefert, wenn bloß die  $\text{Th}X$  erzeugenden und  $\text{Th}X$  verlierenden Körper ins Spiel kommen. Wäre ein merklich großer Bruchteil der  $\gamma$ -Strahlung auf Radium, beziehungsweise  $\text{Ra}C$  aus dessen Emanation zurückzuführen, so wäre, da die Messungen bereits 4 Stunden nach dem Eindampfen begannen, ein Gesamtanstieg mit  $\text{HC} = 3.85$  Tage für Kurve III zu erwarten gewesen.

Da im Jahre 1904 in diesen Produkten jedoch spektralanalytisch kleine Mengen von Radium nachgewiesen worden waren, wurden Probelösungen von beiden Partien hergestellt und der Gehalt an Radiumemanation gemessen.

Das Präparat *A* war nach Erreichung eines Gleichgewichtsendwertes, nach 4 Wochen seiner  $\gamma$ -Strahlung nach äquivalent  $4.73 \text{ mg}$  Radiummetall.

Die zugehörige Radiumemanation entsprach bloß  $0.11 \text{ mg}$  Radiummetall.

(*A+1* wäre äquivalent  $6.4 \text{ mg}$  Radium; die zugehörige Radiummenge, nach dem Radiumemanationsgehalt bestimmt,  $0.15 \text{ mg}$ .)

Das Präparat II war im Gleichgewicht (von dem weiteren sehr langsamen Zerfall ist hier ebenso wie von dem zu erwartenden langsamen Anstieg für *A*, beziehungsweise I abgesehen) äquivalent der  $\gamma$ -Strahlung von  $6.46 \text{ mg}$  Radium.

Die Radiumemanation dieser Substanz II war nur äquivalent  $0.0015 \text{ mg}$  Radium.

Man erkennt demnach, daß tatsächlich kleine Mengen von Radium enthalten sind, und zwar davon der wesentliche Teil bei der Fraktion *A* und I, während II nur mehr Spuren aufweist.

Entsprechend dem Stande der Kenntnis über die Mesothor- und Radiothorprodukte,<sup>1</sup> haben wir demnach anzunehmen,

<sup>1</sup> O. Hahn, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 40, p. 1462 (1907); W. Marckwald, ebenda, 43, p. 3420, (1910); F. Soddy, Trans. chem. soc., 99, p. 72 (1911).

daß das im Jahre 1904 aus dem Monazit hergestellte Produkt ein Bariumbromid mit Mesothor und etwas Radium war. Der Vergleichung der  $\gamma$ -Strahlung nach überwiegt das Mesothor mit seinen Zerfallsprodukten das enthaltene Radium sehr stark. Da aber eine gleiche Gewichtsmenge Mesothor rund 300mal so intensiv strahlt wie Radium, so wäre dem Gewichte nach im Produkte *A* derzeit, das ist fast genau 7 Jahre nach der Herstellung, Mesothor zu Radium erst im Verhältnis von rund 14 zu 100 vorhanden.

Im Verlauf der 7 Jahre seit der Darstellung ist, entsprechend der Halbierungskonstante von  $5 \cdot 5$  Jahren, bereits ein größerer Teil des Mesothoriums abgestorben. Hingegen bot das Material den Vorteil, gemäß der Halbierungskonstante von 737 Tagen für Radiothor mit diesem in angenähertem Gleichgewicht zu sein.

Vor sieben Jahren wäre das Verhältnis von Mesothor zu Radium rund 34 zu 100 gewesen.

Setzt man für Uran  $6 \cdot 10^9$  Jahre, für Thor  $4 \cdot 10^{10}$  Jahre, für Radium 2000 Jahre und für Mesothor  $5 \cdot 5$  Jahre als runde Werte der Halbierungskonstanten ein, so wären in einem Mineral, das gleich viel Thor und Uran enthielte, Mesothor zu Radium rund im Verhältnisse  $0 \cdot 42 : 1000$  vorhanden. Das würde darauf hinweisen, daß in dem verwendeten Monazit rund 800mal so viel Thor wie Uran vorhanden gewesen sei, was wenigstens der Größenordnung nach den Erfahrungen entspricht.

Überraschend erscheint die einfache Trennung des Radiothor vom Mesothor, wie sie im vorstehenden beschrieben ist. Das Mesothor und das gleichzeitig enthaltene Radium gehen in die löslichere Fraktion (*A*, beziehungsweise I) ein, die man aus einer hygroskopischen Substanz durch einfaches Abgießen erhalten kann. Schwerer löslich bleibt das Radiothor (II) zurück.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Es sei noch bemerkt, daß die zerfließliche Substanz die unangenehme Eigenart hat, sehr stark an den Wänden des Gefäßes zu kriechen und selbst bei mit Paraffin verschmierten Fläschchen die feinsten Spalten benützt, um auszuwuchern.