

Überreicht vom Verfasser.

Indirekter Nachweis von Radium in den
Karlsbader Thermen

J. Knett.

(Mit 3 Tafeln und 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIII. Abt. IIa. Juni 1904.

WIEN, 1904.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen

von

J. Knett.

(Mit 3 Tafeln und 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1904.)

Das Thermalwasser von Karlsbad enthält so geringe Mengen an Baryumverbindungen beziehungsweise an Baryt (BaO), daß selbst der chemisch-analytische Nachweis einer Spur Baryum nicht gelingt. Dennoch haben sich, wie in den beiden letzten Jahren nachgewiesen werden konnte, als Summarium dieses äußerst spurenweisen Gehaltes im Laufe der Zeit verhältnismäßig beträchtliche Mengen von kristallisiertem Baryt (BaSO_4) in den Quellspalten und natürlichen Wasserwegen der Thermen abgesetzt; so namentlich an der Hinteren Mühlbrunnquelle und der Unteren Orchesterquelle, auch an der Felsenquelle, im Schloßbrunnen, beim Kaiserbrunn ¹ u. s. w.

Eine ausführliche Bearbeitung dieser Funde wird zu gelegener Zeit an anderer Stelle erfolgen. Es soll hier bloß über die von mir bezüglich der Radioaktivität dieser Gebilde unternommenen Versuche berichtet werden, über welche Ergebnisse bereits am 18. März d. J. ein Schreiben zur Wahrung der Priorität unter obigem Titel an die kaiserl. Akademie gesandt

¹ An dieser Quelle wurden bereits 1852 die ersten — wenige, aber große — Schwerspatkristalle aufgefunden, doch späterhin an keiner anderen Stelle mehr. Es war dies bisher der einzige Fund dieser Art in Karlsbad und demgemäß auch die einzige Angabe in der Literatur.

wurde. Die Einleitung vorliegender Druckschrift sowie die nachfolgenden Ausführungen sind im Wesen eine Wiedergabe aus diesem Schreiben.

Die Barytkriställchen der Karlsbader Thermen sind vorzugsweise nach den Brachypinakoiden, als schmale Tafeln entwickelt; Seitenlänge 2 bis 6 *mm*, Dicke $\frac{1}{4}$ bis 1 *mm*. Ihre Farbe ist einer geringen Eisenbeimengung wegen gelb. Sie lassen sich sowohl in den ältesten Absätzen der Thermen, wie auch in jüngeren Quellensedimenten nachweisen; es gelang mir sogar eines Kristalles habhaft zu werden, der sich erst in der Zeitspanne 1875 bis 1902 gebildet haben konnte. Die meisten Kristalle, viele Hunderte im Gesamtgewicht von 500 *g*, konnte ich an den beiden erstgenannten Quellen gelegentlich der jüngsten Neufassungsarbeiten (1902 bis 1904) aufsammeln.

Alle Karlsbader Baryte sind nun mehr oder weniger radioaktiv.¹ Damit ist die Existenz einer radioaktiven Substanz in den Quellabsätzen und zugleich auch indirekt in den Karlsbader Thermen nachgewiesen. Einzelne Kristalle lassen schon nach mehrstündigem Auflegen auf lichtempfindliche Trockenplatten eine deutliche Einwirkung erkennen. In ein bis zwei Tagen erfolgt die Durchstrahlung von Papier und dünnen Glimmerscheiben. In derselben Minimalzeit lassen sich auch undurchlässige Gegenstände abbilden; je länger die Exponierung, desto deutlicher natürlich das Ergebnis. Nach wenigen Tagen durchdringen die Strahlen dünne Metallblättchen (Cu, Sn, Zn, Cd, Pd etc.), nach einer Woche Porzellan und Glas von 1 *mm* Dicke. Bedeckt man die obere von zwei aufeinander gelegten photographischen Platten mit den Kriställchen, so läßt sich das Bild derselben nach 1 bis 2 Wochen in der unteren Platte hervorrufen.

Nicht alle Kristalle weisen eine gleichstarke Radioaktivität auf; manche bewirken schneller und stärker die Zersetzung der betreffenden Stelle, als andere Individuen auf derselben Platte.

Man wird hieraus schließen dürfen, daß in ihnen keine isomorphe Mischung von (Ba, Ra) SO₄ vorliegt oder wenigstens

¹ Auch gewisse rote und braune Quellocker und manche Sprudelsteine sind radioaktiv, was stets auf einen Barytgehalt zurückzuführen ist.

keine bestimmte solche, die ganze Kristallmasse zusammensetzende, vielleicht nur mechanische Einschlüsse von RaSO_4 an einzelnen Stellen, wiewohl sich im Dunkeln keine Spur von Selbstleuchten mit dem Auge erkennen läßt.

Auch die von den einzelnen Flächen ausgehende Wirkung ist augenscheinlich eine verschiedene; von den schmalen Makrodomenflächen findet meist eine intensivere Ausstrahlung statt, als von den Brachpinakoiden. Die direkt oder indirekt auf die Schichtseite einer lichtempfindlichen Platte flach aufgelegten Kristalle geben daher kein gleichmäßig schwarzes Abbild ihrer Gestalt, etwa wie ein Stückchen Pechblende, bei der es eine solche »Orientierung« nicht gibt, die Barytkriställchen photographieren sich vielmehr in dem Sinne quasi von selbst, als die heller bleibenden Stellen der Tafelflächen von einem dunklen Saum umgeben werden, den die Kanten beziehungsweise die schmalen Kristallflächen bewirkt haben.

Röntgenstrahlen bleiben ohne Einwirkung auf die Quellbaryte; hält man dieselben hinter den fluoreszierenden Schirm, erscheinen sie undurchlässig (dunkelbraun bis schwarz). Stundenlange Besonnung der Kristalle bewirkt keine erkennbare Phosphoreszenz.

Auf den beigegebenen Tafeln sind einige Versuchsergebnisse zur Darstellung gebracht; bevor sie des Näheren besprochen werden sollen, möge eine kurze Erörterung der photographischen Methode vorausgeschickt werden dürfen. Sie kann im allgemeinen auf zwei Arten in Anwendung kommen:

A. Belichtung, respektive Zersetzung der Stelle auf oder über welche der betreffende feste radioaktive Körper zu liegen kam und zwar durch direktes Auflegen auf die Platte oder auf ein mehr oder weniger durchlässiges Zwischenmittel (Papier, Karton, Glimmer etc.). Die betreffende Stelle erscheint nach dem Entwickeln ganz oder teilweise geschwärzt.

B. Direktes oder indirektes Auflegen eines flachen, undurchlässigen Gegenstandes auf die Platte, z. B. eines Zinn- oder Bleiplättchens beliebiger Figur oder einer Münze und Belichtung durch Belegen dieses Gegenstandes mit dem radioaktiven Körper. Es findet eine Verschleierung der übrigen

Plattenstellen durch die emittierten Becquerelstrahlen — am stärksten dem Gegenstand zunächst — statt, während dieser nach dem Entwickeln der Platte als lichtere Stelle hervortritt.

In beiden Fällen ist bei Verwendung eines und desselben radioaktiven Körpers einerseits die Schärfe der Konturen — sei es also die Gestalt des betreffenden Körpers selbst oder die des undurchlässigen Gegenstandes — andererseits die Stärke der Strahlenwirkung, abhängig von der Nähe des radioaktiven Körpers gegen die lichtempfindliche Platte sowie von der Art und Dicke des Zwischenmittels, das die Strahlen zu durchdringen haben. Die schärfsten beziehungsweise stärksten Bilder erlangt man demnach durch direktes Auflegen des radioaktiven Körpers auf die Platte.

Hier muß man aber der Einwürfe gewärtig sein, daß eine direkte chemische Reaktion zwischen der Substanz des Körpers und dem Bromsilber stattfinden könnte und dann, daß der radioaktive Körper bei dieser Versuchsanordnung schon durch sein Gewicht eine Einwirkung verursachen könnte. Beide Einwände wären, namentlich für den vorliegenden Fall, nicht stichhaltig. Die meisten im Wasser unlöslichen und gesättigte chemische Verbindungen darstellende Minerale verhalten sich in dieser Beziehung vollständig indifferent, auch wäre in dem speziellen Falle durch bloße Berührung von BaSO_4 und AgBr keine Umsetzung denkbar, welche eine Reduktion der Silberverbindung beziehungsweise eine Schwärzung der Platte im Gefolge haben könnte. Tatsächlich ist auch beim direkten Auflegen anderer Baryte nicht die geringste Einwirkung zu erkennen, auch nicht mit solchen von weit größerem absoluten Gewicht (50 bis 150 g), so daß der zweite Einwand wohl ebenfalls hinfällig wird. Dieser Gegenprobe hätte es übrigens im vorliegenden Falle gar nicht bedurft, da gerade die Tafelflächen der Versuchskristalle, wie früher auseinandergesetzt, heller bleiben und der ausgeübte Druck als solcher sowie im Zusammenhalte mit der relativ kurzen Zeit (wenige Tage) gar nicht in Betracht kommen kann. Dagegen sind Körper, welche längere Zeit auf die Schichtseite der Platte vermöge ihres eigenen oder eines anderen Gewichtes drücken, im stande, eine Einwirkung hervorzubringen, die sich

aber gerade umgekehrt, in einer Schwärzung der betreffenden Druckstelle äußert.¹

Dessenungeachtet erscheint es aus andern Gründen stets zweckdienlicher den radioaktiven Körper nicht direkt auf die Plattenschichte sondern eine Papierlage dazwischen zu geben respektive die Platte ein- oder mehrfach in lichtdichtes Papier zu wickeln und erst darauf den betreffenden Körper oder den abzubildenden Gegenstand zu legen. Freilich erfordert diese Anordnung eine merklich längere Belichtungsdauer, wodurch wohl die Schwärze, seltener aber die Schärfe des Bildes eingebracht werden kann. Je dicker das Zwischenmittel, desto länger wird die Expositionszeit zu wählen sein, da es sich nach der Methode *B* eben um eine Verschleierung der Platte, sonach auf eine gewisse Weite hin handelt und zwischen der Platte und dem radioaktiven Körper — abgesehen von dem mehr weniger durchlässigen Zwischenmittel — sich noch der abzubildende Gegenstand befindet. Soll ein nur schwach radioaktiver, fester Körper auf photographischem Wege untersucht werden, so erscheint es rätlich, die Platte mittels einer oder zweier Papierlagen zu versichern und dann nach Methode *A* zu verfahren, weil sie schneller und sicherer zum Ziele führt, während alle mit schwach radioaktiven Körpern nach dem Verfahren *B* erst nach Wochen erzielten Resultate in jüngster Zeit angezweifelt werden, insbesondere seit der Entdeckung, daß auch Ozon radioaktiv ist und hiemit die eigentliche Erklärung der Tatsache gefunden wurde, warum nach Methode *B* ähnliche Resultate in mehreren Wochen selbst mit gewöhnlicher Luft erlangt werden können.

Je dünner und scharfkantiger der abzubildende Gegenstand ist, desto mehr findet wegen der Nähe des radioaktiven Körpers eine Belichtung der nächsten Umgebung statt und desto schärfer erscheinen die Konturen des Gegenstandes, weil der »negative Schatten« entfällt; hingegen werden letztere durch die Zahl der

¹ So erscheinen häufig jene Stellen, wo während der Verpackung photographischer Platten Papierreiter dazwischen gesetzt wurden, nach dem Entwickeln dunkler, als die übrigen Stellen. Dies ist wohl eine lang andauernde Druckwirkung.

Papierlagen etc., die sich über der lichtempfindlichen Schichte befinden, nicht besonders beeinträchtigt, sofern sich diese Zwischenmittel glatt und ohne Falten an die Platte schmiegen. Je größer die angewandte Menge an radioaktivem Körper, desto rascher und deutlicher das Resultat.

Alle Versuche sind endlich in lichtdicht verschlossenen Behältnissen — z. B. mehrere Schachteln ineinander — in der Dunkelkammer zu belassen. Es empfiehlt sich ferner bei allen radiographischen Versuchen zur Sicherheit stets Kontrollversuche daneben vorzunehmen und zwar genau in derselben Versuchsanordnung aber ohne Verwendung einer radioaktiven Substanz.

Erläuterung der Radiographien.¹

Tafel I. Platte *a*. Mit der lichtempfindlichen Schichtseite nach oben, darauf eine dünne Papierlage, dann die radioaktiven Körper gelegt. 2 Tage (Methode *A*). Links oben ein Häufchen Barytkriställchen vom »Ursprung« der unteren Orchesterquelle, daneben (rechts oben) größere Kristalle aus der Quellspalte der hinteren Mühlbrunnquelle. Links unten vier einzelne Kristalle von derselben Quelle, der erste und vierte sind stärker radioaktiv, als die beiden mittleren; Mitte unten: kleiner dicker Kristall mit der Makrodomenfläche nach unten, in Kork gefaßt und dieser auf ein Deckgläschen geklebt (Fig. 1). Letzteres so-



Fig. 1.

dann auf die Platte gelegt. Dieser Kristall ist einer der stärksten radioaktiven Karlsbader Baryte; hier ist die Wirkung infolge Durchdringens des zwar sehr dünnen Glases etwas abgeschwächt. Darunter ein Kristall vom selben Ort, aufgeklebt auf ein Glimmerplättchen und samt diesem auf die Platte gelegt; starke Ausstrahlung, besonders von einer Pyramiden- und Makrodomenfläche. Rechts unten: drei sehr schwach wirkende Mühlbrunnkristalle, in Kork gefaßt und mit den schmalen Flächen nach unten auf die

¹ Die Tafeln geben das Bild der Originalnegative wieder; es mußten daher von denselben erst Diapositive hergestellt werden, welche zur Anfertigung der Clichés dienten.

Platte gesetzt; nur stellenweise punktförmige Andeutungen einer Einwirkung.

Platte *b*. Zweimal in lichtdichtes Papier gewickelt beziehungsweise über der Schichtseite zwei schwarze Papierlagen.

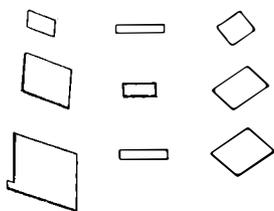


Fig. 2.

10 Tage exponiert (Methode *A*). Bei α wurden 5 g Barytkriställchen von der Orchesterquelle auf die Papierpackung gelegt, bei β einzelne Mühlbrunnbaryte flach aufgelegt und hochkantig aufgeklebt (Fig. 2). Alle nicht angeklebten Kristalle haben sich infolge Anstoßens in der Dunkelkammer am fünften Tage verschoben.

Die Durchstrahlung einer Doppellage von lichtdichtem Papier in dieser Zeit ist keinem Zweifel unterworfen.

Tafel II. Platte *c*. In schwarzes Papier gewickelt beziehungsweise über der Schichtseite eine Papierlage. Darauf zwei Häufchen von Barytpulver (Mühlbrunn) im Gewichte von je 5 g. Expositionsdauer: 4 Tage. (Methode *A*). Die eine Probe (β) wurde vorher in einem Porzellantigel durch zehn Minuten über der Bunsenflamme geglüht. Es läßt sich keine Verschiedenheit der Wirkung erkennen.

Platte *d*. Die Versuchsanordnung entspricht einem Mittelweg zwischen Methode *A* und *B*. Exposition: eine Woche. Die Platte wurde mit der Schichtseite nach oben mit einem 1 mm starken, glatten, grauen Karton bedeckt und darauf an der Stelle α ein Zwanzigkronenstück gelegt; neben und über dasselbe 25 g Barytkristalle vom Mühlbrunnen, die durch einen darüber gestülpten Deckel einer kreisrunden Schachtel (Durchmesser 4 cm, Höhe 1 cm) gegen seitliches Verstreuen gehalten wurden.

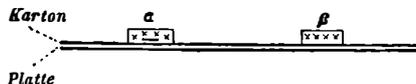


Fig. 3.

(Fig. 3). An der Stelle β die gleiche Anordnung mit 20 g desselben Baryts jedoch ohne Goldstück. Die Strahlen haben in dieser Zeit den Karton durchdrungen; die wirksamsten Kristalle haben sich durch schwarze Flecke markiert, in mitten der Stelle α ein hell-

gebliebener Kreis. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn der Karton durch eine 1 *mm* starke Glasscheibe ersetzt wird.

Tafel III. Platte *e*. In doppeltem schwarzen Papier verpackt, darauf ein Zwanzighellerstück und ein Achteck aus



Fig. 4.

dünnem Zinnblech. Auf diese beiden Gegenstände kamen je 5 *g* gepulverte Barytkristalle vom Mühlbrunnen, eingehüllt in Säckchen aus Zigarettenpapier (Fig. 4). 5 Tage (Methode *B*). Die Verschleierung der Platte durch die zweifache Lage von lichtdichtem Papier hindurch ist zwar nur schwach, doch deutlich merkbar.

Platte *f*. Mit der Schichtseite nach oben, darauf ein sechs- und ein achtzackiger Stern aus Cu und Sn-Blech gelegt. Methode *B* jedoch »diffuse Belichtung« durch Ankleben von je



Fig. 5.

15 bis 20 *g* Mühlbrunnbaryte an den Deckel der Schachtel über den Gegenständen während acht Tagen (Fig. 5). Dasselbe Resultat.

Weitere Versuche mit Barytkristallen anderer Herkunft führten zu keinem rechten Ergebnis. Ich untersuchte die fast zentnerweise zum Absatz gelangten fingerdicken Baryttafeln aus der Riesenquelle bei Dux, die barytischen Kluftausfüllungen im Teplitzer Porphyry, im Quadersandstein von Bodenbach-Tetschen, dann mehrere ungarische und englische Vorkommnisse, konnte aber selbst bei direktem Auflegen nach zwei Tagen noch keine radioaktive Spur feststellen; erst nach vier bis fünf Tagen läßt sich eine solche, aber etwas zweifelhaft bleibende, mit Kristallsplitter von den drei erstgenannten Orten erkennen. Es gibt somit ganz oder nahezu radiumfreie, in-

aktive und andererseits radiumhaltige Baryte. Letztere stellen eigentlich ein neues Mineral dar; ich bezeichne dasselbe der Kürze wegen als Radiobaryt.

Die bemerkenswerte Radiumführung der Karlsbader Baryte scheint eine Eigenheit einer bestimmten Fundstelle zu sein; immerhin ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß sich in der Folge nicht doch noch andere Vorkommnisse dieser Art auffinden lassen könnten.

Die Karlsbader Radiobaryte, welche allen Beobachtungen nach unzweifelhaft ein natürliches Produkt aus großen Wassermengen darstellen, vermitteln uns die Kenntnis von dem freilich wieder nur minimalen Vorhandensein einer radioaktiven Substanz im Karlsbader Thermalwasser. Es ist naheliegend, daran zu denken, daß das künstliche Verfahren, Radium mit Baryumsalzen zu fällen, hier in den von den Thermen durchwanderten Gesteinsklüften auf natürliche Weise stattfindet. Wären die Karlsbader Thermen absolut radiumfrei, dann könnte es nicht zur Bildung radioaktiver Quellbaryte kommen. Aus radiumfreien Thermen kann auch kristallisierender schwefelsaurer Baryt keine Radiumspuren ausfällen beziehungsweise einschließen. Ob die Karlsbader Thermen, welche ungefähr in der Mitte der beiden Uranvorkommnisse Joachimstal und Schlaggenwald gelegen sind, zu diesen beiden Punkten in einer genetischen Beziehung stehen, läßt sich heute kaum andeuten.

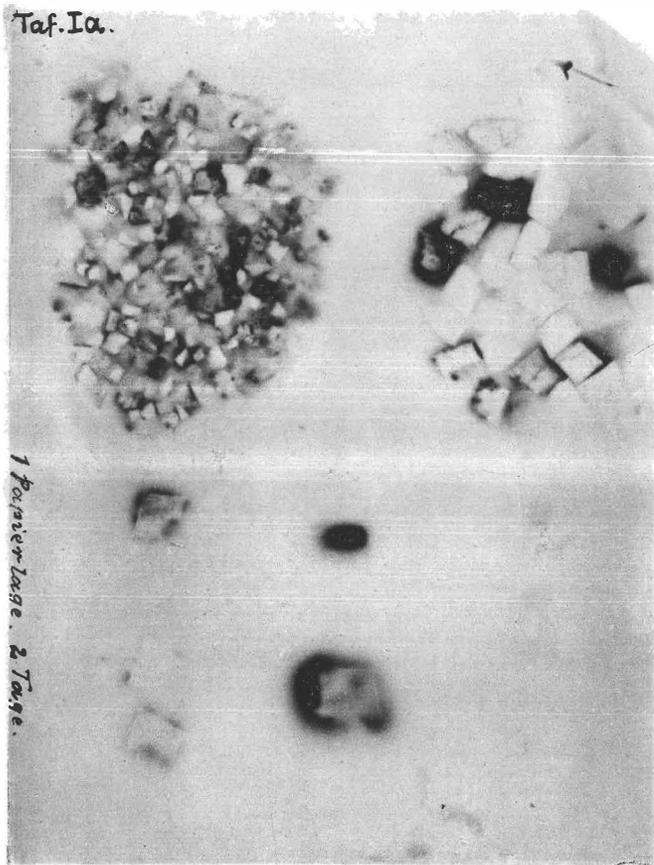
Frau Curie erwähnt in ihrer zusammenfassenden Schrift, daß »alle Mineralien, die sich radioaktiv zeigen, Uran oder Thor enthalten«. Wenn nun Radium sozusagen natürliches radioaktives Baryum ist, dann muß die Unabhängigkeit des Radiums vom Uran oder Thorium auch bezüglich eines natürlichen Vorkommens (radiumhaltigen Minerals) von vornherein möglich erscheinen. Mit den vorgeführten Baryten ist nicht bloß der erste Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen erbracht, es liegt damit zugleich das erste radioaktive Mineral vor, das kein Uran oder Thor enthält und das auch nicht an deren Lagerstätte gebunden ist.

Baryum läßt sich bekanntlich radioaktivieren, wenn es mit Uran, Thor oder Aktin in Lösung gehalten und von denselben

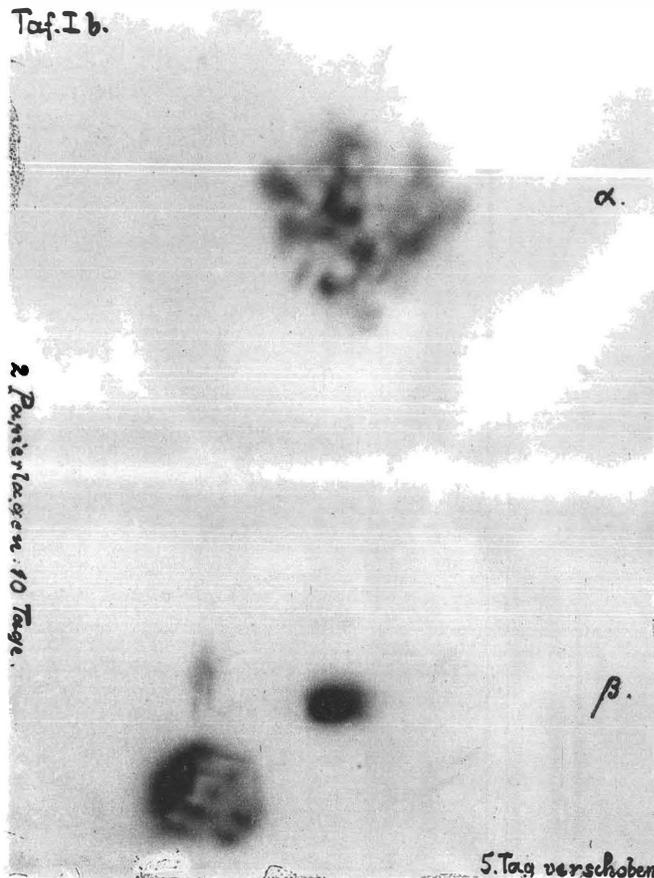
dann sorgfältig getrennt wird (induzierte Radioaktivität). Nach wiederholtem Fällen einer Uranbaryumlösung mittels Schwefelsäure bleibt das Uran in nichtaktiver Form im Filtrat, während der schwefelsaure Baryt die ganze Radioaktivität mitgerissen hat. Er weist aber keine Uran- oder Radiumlinie im Spektrum auf, verliert seine Radioaktivität nach mehreren Wochen, während das Uran dieselbe nach einigen Monaten wiedergewinnt. Wiewohl nun die Karlsbader Baryte noch nicht spektralanalytisch untersucht sind, deutet schon die ungleiche Aktivität der einzelnen Kristalle darauf, daß es sich in diesem Falle um keine derartige (induzierte) Radioaktivität handeln kann, ferner mangelt hierfür jeder Uran- oder Thorgehalt in den Karlsbader Thermen. Auch verlieren die Kristalle ihre natürliche Radioaktivität nicht.

In den Radiobaryten von Karlsbad kann aber auch kein »Radium-X« vorliegen, etwa dem Thorium-X entsprechend, denn auch dieses verliert, wie das künstlich aktivierte Baryum, nach kurzer Zeit seine angenommene Radioaktivität. Die auf Platte *a* verwendeten Kristalle von der Orchesterquelle waren gerade vor einem Jahr (März 1903) der genannten Therme entnommen worden. Ich untersuchte ferner einige Barytkristalle von der Granitwand hinter der Mühlbrunnkolonnade, die seit dem Bau dieses Objektes (1871 und 1879), also mindestens 25 Jahre allen Witterungseinflüssen ausgesetzt an dem Fels hafteten und konnte nach viertägiger Belassung auf der Platte zwar keine besonders starke, immerhin aber eine recht deutliche Einwirkung (Selbstbild, namentlich durch die Kanten beziehungsweise schmalen Flächen hervorgebracht) erkennen, welche intensiver ist, als die manch frisch gesammelter Exemplare. Es steht zu erwarten, daß auch die vor 52 Jahren beim Kaiserbrunnen aufgefundenen Kristalle ihre Radioaktivität bewahrt haben; ich konnte dieselben bisher nicht erlangen, um sie daraufhin zu untersuchen.

Karlsbad, 2. April 1904.

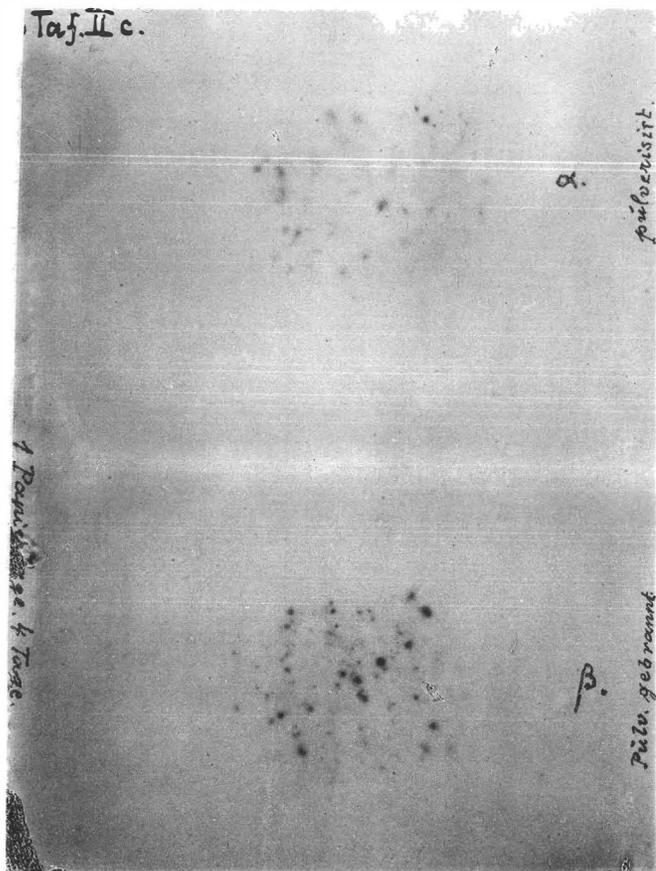


a.

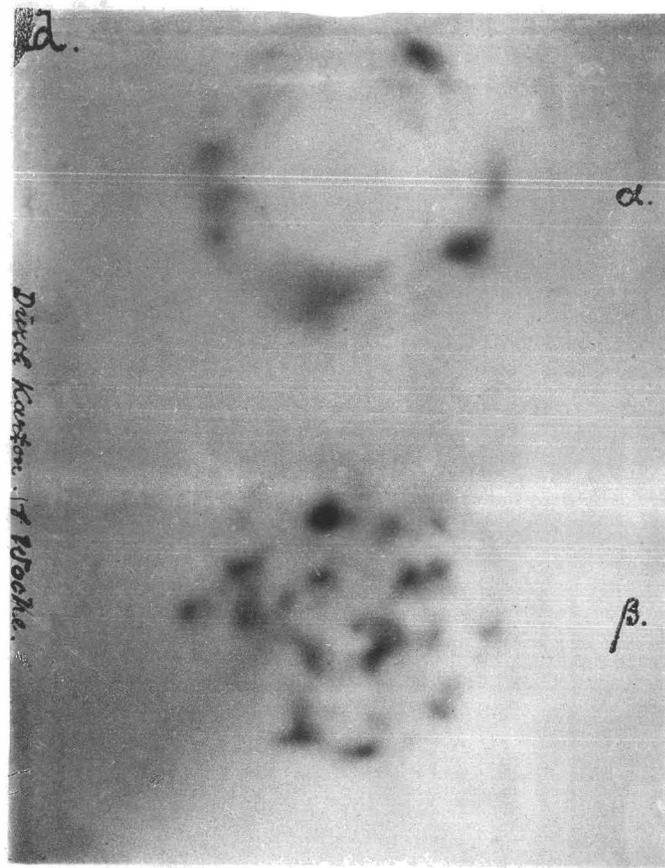


b.

Kunstanstalt Max Jaffe, Wien.

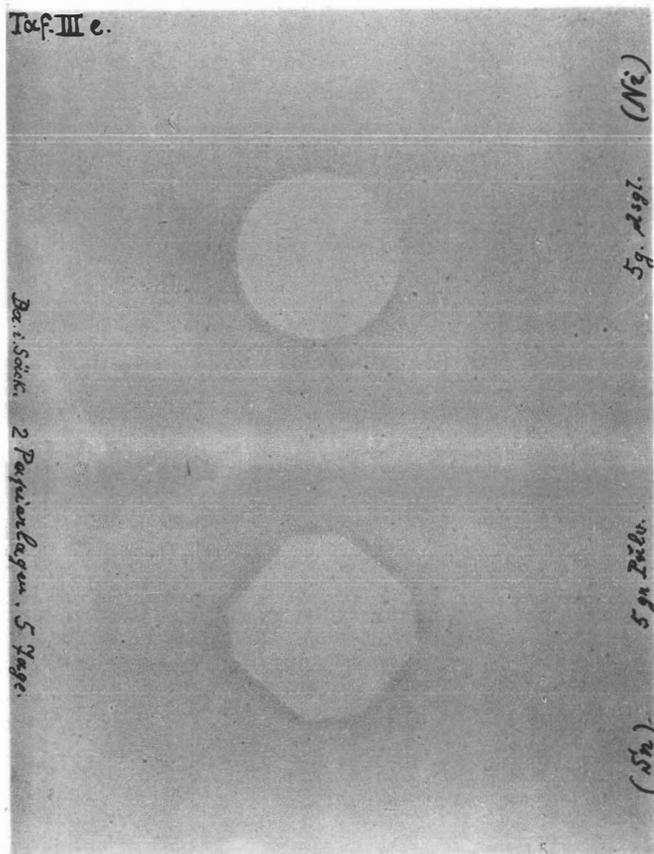


c.

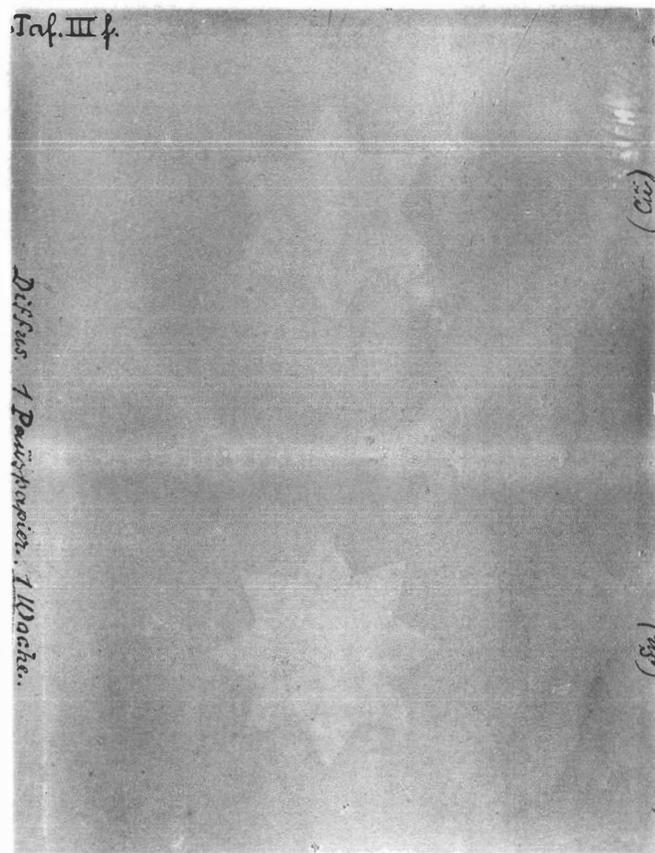


d.

Kunstanstalt Max Jaffé, Wien.



e.



f.

Kunstanstalt Max Jaffé, Wien.