

Alter der Lösung	0 ^h	0 ^h 10 ^m	19 ^h	43 ^h	67 ^h	115 ^h
Zur Neutralisation erforderliche						
ccm 1/5-n. Lauge	4.00	4.03	4.45	4.66	4.73	4.83
Noch vorhandene H ₂ PO ₃ F in % ..	100	98.5	77.5	67.0	63.5	58.5

Wird die Lösung dann nach einem Monat geprüft, so ist die Fluorosäure vollkommen zersetzt. Die Hydrolyse verläuft also, wenn auch mit abnehmender Fluorosäure-Konzentration immer langsamer, bei diesen Konzentrationen vollständig. Wird eine neue 0.4-proz. Monofluorphosphorsäure hergestellt und auf dem Wasserbade erhitzt, so sind nach 1/2 Stde. nur noch 27% der PO₃F''-Ionen vorhanden. Wird nach 2 Stdn. eine weitere Probe entnommen, so ist die Spaltung vollkommen. Die Hydrolyse ist also von der Temperatur abhängig. Außer durch Titration kann die Hydrolyse auch durch Ausfällung der entstandenen Orthophosphat-Ionen mit Silbernitrat-Lösung und Bestimmung des Phosphors im Niederschlag verfolgt werden.

Eine wäßrige Monofluorphosphorsäure von ca. 10% läßt sich gewinnen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension des Silbersalzes, wobei gut gekühlt werden muß, und nachheriges Durchleiten von Stickstoff durch das Filtrat. Die Zersetzung dieser Säure-Lösung verläuft in prinzipiell gleicher Weise wie bei der 0.4-proz. Säure, geht also nach genügend langer Zeit vollständig zu Ende.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

124. Fritz Paneth, Karl Walter Petersen und Jaroslav Chloupek: Helium-Untersuchungen, VI. Mitteil.: Über den Helium-Gehalt von „Moldaviten“ und künstlichen Gläsern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

An drei weit voneinander entfernten Stellen der Erdoberfläche findet man eigenartig geformte, kleine Glasstücke, deren Ursprung rätselhaft ist; sie werden von den Geologen mit dem gemeinsamen Namen „Tektite“ bezeichnet und führen je nach ihrer Herkunft aus einem der drei Gebiete noch einen Artnamen. Die Tektite aus Böhmen-Mähren werden „Moldavite“ genannt, die aus Ostindien (von der Insel Billiton und ihrer Umgebung) „Billitonite“, die vom australischen Kontinent stammenden „Australite“¹⁾. Namentlich die Moldavite sind durch schöne, olivgrüne Farbe und gute Transparenz ausgezeichnet und wurden früher als Reste einer prähistorischen Glasfabrikation angesehen („Bouteillen-Steine“). Doch gehören sie nach ihren Fundorten dem späten Tertiär oder frühen Quartär an, stammen also aus Zeiten weit vor der primitivsten menschlichen Kultur. Ihr gelegentliches Vorkommen an den viel späteren Wohnstätten des Steinzeit-Menschen beweist nur, daß sie seine Aufmerksamkeit erregt haben und

¹⁾ Von manchen Forschern werden noch zwei weitere Vorkommen von Tektiten angenommen, in Tasmanien („Queenstownite“) und in Columbien.

von ihm gesammelt worden sind, denn auch noch damals war mangels jeder Töpferkunst eine Glasherstellung nicht möglich. Und als in der Hallstatt-Periode die ersten Gläser gemacht wurden, handelte es sich auch immer nur um leicht schmelzbare Massen; die Moldavite aber würden ebenso wie die anderen Tektite wegen ihres hohen Gehalts an Kieselsäure eine Technik voraussetzen, die Temperaturen von nicht weniger als 1400° erzeugen konnte.

Aus diesem Grunde werden die Tektite heute allgemein für Naturprodukte gehalten; über die Art ihrer Entstehung herrschen aber ganz verschiedene Ansichten. Während einzelne Forscher sich um den Nachweis bemühen, daß die Tektite — trotz ihrer von allen bekannten Gesteinen abweichenden Zusammensetzung und ihres Vorkommens in vulkanlosen Gegenden — in einer früheren geologischen Epoche aus irdischen Vulkanen ausgeschleudert worden sind, betonen andere die Unmöglichkeit, die sonderbare Art ihres strichweisen Auftretens durch einen solchen Vorgang zu erklären. Dann bleibt als letzte Möglichkeit nur die Annahme, daß sie als Trümmer dreier großer „Glas-Meteorite“ einem anderen Weltkörper entstammen. Diese Hypothese hat heute die meisten Vertreter, doch darf nicht übersehen werden, daß die chemische Zusammensetzung der Tektite von der der Stein- und Eisen-Meteorite (welche unter einander Übergänge zeigen) noch weiter entfernt ist, als von der irdischer Gesteine, und daß noch niemals der Fall eines „Glas-Meteoriten“ beobachtet worden ist²⁾.

Sehr umfangreiche Diskussionen zwischen den Anhängern der verschiedenen Ansichten lassen erkennen, daß nur auf Grund neuer Tatsachen eine Entscheidung zu erhoffen ist. Da bei Eisen-Meteoriten gezeigt werden konnte, daß ihr Helium-Gehalt meßbar ist, von Meteorit zu Meteorit sehr stark wechselt und zu einer Bestimmung des Alters der Eisen-Meteorite verwendet werden kann³⁾, haben wir uns die Frage vorgelegt, ob auch bei den Tektiten eine Messung ihres Helium-Gehalts und eine darauf gegründete Berechnung des Zeitpunktes ihrer Erstarrung ausführbar ist. Wir wollen gleich vorwegnehmen, daß die erste Frage zu bejahen, die zweite aber zu verneinen ist.

Bei dem Versuch, den Helium-Gehalt von Moldaviten zu bestimmen, trat zunächst eine kleine Schwierigkeit auf. Alle Moldavite geben beim Erhitzen leicht nachweisbare Mengen von Gasen ab — wenn auch nicht so beträchtliche wie die Billitonite —, und manche enthalten sogar, im Glasfluß verteilt, mit freiem Auge sichtbare Bläschen⁴⁾. Die Gase bestehen zwar der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser-

²⁾ Neuere Literatur zur Frage der Tektite: H. Michel, Fortschritte d. Mineral. etc. **7**, 245, 314 [1922], mit Literatur-Angaben bis 1921; H. Michel, Annal. d. Naturhistor. Museums in Wien, **38**, 153 [1924]; G. T. Prior, Natural History Magazine **1**, 8 [1927]; R. Schwinner, Gerlands Beitr. zur Geophysik **16**, 195 [1927]; E. David, H. F. Summers und G. A. Ampt, Proceed. Roy. Soc. Victoria **39**, 167 [1927]; G. Linck, Neues Jahrb. Mineralog. **57**, Beilage-Bd. A, 223 [1928]; F. Hanuš, Abhandl. d. Tschechischen Akad. d. Wissensch. **37**, Heft 24 [1928].

³⁾ s. Helium-Untersuchungen, V. Mittel., Ztschr. Elektrochem. **34**, 645 [1928].

⁴⁾ Näheres über die Gasblasen in Moldaviten ist in der kürzlich erschienenen ausführlichen Arbeit von Ing. F. Hanuš (loc. cit.) zu finden, welcher u. a. den Nachweis erbringt, daß der Blasen-Gehalt der Moldavite in Abhängigkeit vom Fundort steht und von Osten nach Westen zunimmt, was er als einen Beweis für die Abkühlung und das Zählerwerden der Meteoritmasse bei dem Flug von Mähren nach Böhmen ansieht.

stoff, doch werden auch Sauerstoff und Stickstoff als vorhanden angeführt⁵⁾. Daher war es notwendig, auf die Möglichkeit zu achten, daß infolge des Einschlusses atmosphärischer Luft sämtliche Edelgase anwesend sind. Die vorgenommene Prüfung der Gase auf Argon und Neon hat uns von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt. Dadurch wird natürlich auch etwas Helium in die Moldavite gebracht, und daher war zunächst die Frage zu entscheiden, ob es möglich sein würde, darüber hinaus einen eventuellen Überschuß von Helium festzustellen. (Wenn wir im Verlauf dieser Arbeit von „überschüssigem Helium“ reden, so ist stets das Plus an Helium gegenüber jener Helium-Menge gemeint, die man nach dem Verhältnis des Heliums zu den anderen Edelgasen der Luft erwarten muß.) Einem analogen Problem standen wir schon bei einer anderen Gelegenheit gegenüber, nämlich bei der Bestimmung des Helium-Gehalts von Grubengasen, die bis zu 97% aus Luft bestanden⁶⁾. Man geht in solchen Fällen zweckmäßig so vor, daß man getrennt den (Neon + Helium)-Gehalt und den Argon-Gehalt bestimmt; aus letzterem läßt sich die Menge des dem atmosphärischen Verhältnis entsprechenden Neon + Helium berechnen und durch Subtraktion dieser Zahl von dem ermittelten (Neon + Helium)-Wert der Überschuß an Helium finden⁷⁾. Da über die Menge des Neon + Helium in der atmosphärischen Luft aber in der Literatur recht schwankende Angaben vorliegen, haben wir es für notwendig gehalten, zunächst selber diesen Wert genauer als bisher zu bestimmen⁸⁾.

Die Analysen-Methode war sehr ähnlich der in unseren früheren Mitteilungen beschriebenen⁹⁾. Die Luft wurde vor Abmessung eines bestimmten Volumens durch scharfe Trocknung von Wasserdampf befreit; sodann wurden Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlendioxyd an Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, gebunden¹⁰⁾. Der übrigbleibende Gasrest wurde spektro-

⁵⁾ Über die Gase aus Tektiten liegen nur wenige Analysen vor. A. Brun (*Recherches sur l'exhalaison volcanique*, Kündig, Genf [1911]) fand in Billitoniten „Spuren von Stickstoff“; bei Moldaviten führt er nur eine gemeinsame Zahl für „Wasserstoff, Stickstoff und andere Gase“ an. F. Henrich und W. Herold (*B.* **60**, 2047 [1927]) bemerkten bei ihren Analysen von Tektiten zwar Sauerstoff, aber keinen Stickstoff, doch betrachten sie ihre Arbeit noch nicht als abgeschlossen, und auch wir möchten uns auf die mitgeteilten Zahlen daher nicht zu sehr stützen.

⁶⁾ s. Helium-Untersuchungen, IV. Mitteil., *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **175**, 383, 391, 399 [1928].

⁷⁾ Genauer gesagt: Der Überschuß an Neon + Helium. Für diesen Überschuß ist aber bei Grubengasen ausschließlich, und bei Gasen aus Gläsern im wesentlichen das Helium verantwortlich; ob Glas auch das Neon gegenüber dem Argon merklich anreichern kann, soll gelegentlich festgestellt werden, doch überwiegt bei weitem die Helium-Anreicherung (s. Helium-Untersuchungen, III. Mitteil., *Ztschr. physikal. Chem.* [B] **1**, 253 [1928]).

⁸⁾ vergl. Helium-Untersuchungen, IV. Mitteil. (*loc. cit.*), S. 393; für unsere damaligen Zwecke konnten wir uns mit einer ungefähren Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur begnügen.

⁹⁾ Helium-Untersuchungen, I. Mitteil., *Ztschr. physikal. Chem.* **134**, 353 [1928], und IV. Mitteil., *loc. cit.*

¹⁰⁾ Bei den Versuchen 2, 3, 4 und 7 wurde die getrocknete Luft vor der Kondensation über erhitztes Palladium geleitet, um eventuelle Spuren von Wasserstoff zu verbrennen; die für Neon + Helium erhaltenen Resultate wurden dadurch nicht in merklichem Maße geändert.

skopisch darauf geprüft, ob er tatsächlich nur aus Neon und Helium bestand, und dann sein Volumen gemessen, wobei für jenen Teil der Apparatur, welcher mit flüssiger Luft gekühlt ist, eine empirisch ermittelte Korrektur angebracht werden mußte. Tabelle 1 gibt die von uns erhaltenen Resultate.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Luftmenge in ccm (760 mm Druck)	Neon und Helium in ccm (760 mm Druck)	Neon und Helium pro ccm Luft in 10^{-5} ccm
1	36.46	8.17×10^{-4}	2.24
2	36.83	8.21×10^{-4}	2.23
3	37.03	8.15×10^{-4}	2.20
4	37.08	8.12×10^{-4}	2.19
5	551.7	1.22×10^{-3}	2.21
6	551.7	1.21×10^{-3}	2.20
7	551.7	1.23×10^{-3}	2.22
8	556.0	1.22×10^{-3}	2.20
9	557.4	1.12×10^{-3}	2.01
		Mittelwert:	2.19

Demnach enthält 1 ccm Luft 2.19×10^{-5} ccm Neon + Helium¹¹⁾. Da in 1 ccm Luft 9.33×10^{-3} ccm Argon vorhanden sind¹²⁾, ist die Menge des Neon + Helium aus der des Argon durch Multiplikation mit dem Faktor

$$k = \frac{2.19 \times 10^{-5}}{9.33 \times 10^{-3}} = 2.35 \times 10^{-3}$$

zu finden. Diese Zahl haben wir bei den folgenden Analysen stets benutzt. Auch wenn man, wie wir es bei einzelnen Analysen getan haben, das Argon nicht frei von Neon + Helium, sondern zusammen mit allen anderen Edelgasen bestimmt (Gehalt der Luft an diesem „Rohargon“ = 9.35×10^{-3}), ändert sich der Faktor k nur ganz unwesentlich ($k = 2.34 \times 10^{-3}$).

Den Gas-Gehalt der Tektite haben wir sowohl, wie die Forscher vor uns, durch bloßes Erhitzen, als auch durch einen völligen Aufschluß mittels Carbonat-Schmelze in Freiheit gesetzt. Beide Operationen wurden in dem früher beschriebenen Unter-Wasser-Ofen ausgeführt, um ein Eindringen von Helium aus der Atmosphäre zu verhindern. Die Temperatur des Ofens wurde beim Glühen der Tektite auf etwas über 1000° gehalten; beim Aufschließen war es nötig, in einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zu arbeiten¹³⁾; dadurch wird, aus apparativen Gründen, die Bestimmung

¹¹⁾ In der kritischen Zusammenstellung der Literatur von E. Rabinowitsch (Die Edelgase, Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie IV/3, 1. Teil, Hirzel, Leipzig 1928, S. 19) wird als wahrscheinlichster Wert für den Neon-Gehalt der Luft 1.8×10^{-5} ccm angenommen, für den Helium-Gehalt 5×10^{-6} ccm, also Neon + Helium 2.3×10^{-5} ccm, was mit unserem Wert befriedigend übereinstimmt.

¹²⁾ Wir haben mit Luftmengen von 30—40 ccm als Mittelwert 9.34×10^{-3} gefunden, was wir als Beweis für die Zuverlässigkeit unserer für Neon + Helium aus ebenfalls nur geringen Luftmengen ermittelten Resultate ansehen.

¹³⁾ s. Helium-Untersuchungen, V. Mitteil., loc. cit.

von Argon und Neon + Helium in ein und derselben Probe etwas schwieriger, und wir haben daher bei 2 Moldaviten (Slávče und Lhenice) je zwei Aufschlüsse durchgeführt. Bei der Homogenität des Untersuchungsmaterials sind dadurch kaum Fehler zu befürchten. Tabelle 2 zeigt unsere Resultate¹⁴⁾.

Tabelle 2.

Fundort des Moldavits	Behandlung	Menge in Gramm	Ne + He in ccm pro Gramm Moldavit	Ar in ccm pro Gramm Moldavit	Ne + He in ccm pro Gramm, aus Argon berechnet	He-Überschuß in ccm pro Gramm Moldavit
Netolitz...	geglüht aufgeschlossen	1.012	3.2×10^{-6}	2.0×10^{-4}	4.7×10^{-7}	2.6×10^{-6}
		0.547	2.1×10^{-5}	2.2×10^{-3}	5.2×10^{-6}	1.6×10^{-5}
Slávče ...	geglüht aufgeschlossen {	1.244	4.6×10^{-6}	1.1×10^{-3}	2.6×10^{-6}	2.0×10^{-6}
		0.684	2.0×10^{-5}	—	—	1.8×10^{-5}
		0.540	—	9.0×10^{-4}	2.1×10^{-6}	
Lhenice ..	geglüht aufgeschlossen {	1.114	2.3×10^{-6}	3.9×10^{-4}	9.2×10^{-7}	1.4×10^{-6}
		0.651	1.6×10^{-5}	—	—	1.4×10^{-5}
		0.591	—	8.3×10^{-4}	2.0×10^{-6}	

Schon bei der Betrachtung des Spektrums konnten wir aus dem gleich starken Auftreten der gelben Helium-Linie (5875.63 Å) und der gelben Neon-Linie (5852.488 Å) schließen, daß in den aus den Moldaviten abgegebenen Gasen Helium stärker vertreten sein muß, als seinem Verhältnis zu Neon in atmosphärischer Luft entspricht. Die Größe dieses Überschusses läßt sich spektroskopisch nicht mit irgendwelcher Genauigkeit schätzen; wohl aber liefert die Berechnung aus dem Argon-Gehalt mit Hilfe des oben ermittelten Faktors die gewünschten Werte. Man ersieht aus den in der Tabelle eingetragenen Zahlen, daß pro Gramm Material beim bloßen Erhitzen je nach dem Fundort bis zu 5×10^{-6} ccm Neon + Helium in Freiheit gesetzt werden, beim Aufschließen aber bis 2×10^{-5} . Allgemein lehren also die Versuche, daß man sich bei Gasanalysen der Tektite nie auf ein Erhitzen bis 1000⁰ beschränken darf, da dann nur etwa der vierte Teil der Gase entweicht!

Da wir auch beim Aufschließen „überschüssiges Helium“ gefunden haben, ist bewiesen, daß die Moldavite mehr Helium enthalten, als sich durch ein mechanisches Okkludieren von Luft in ihren Gasbläschen erklären läßt¹⁵⁾. Es wäre aber vorschnell, daraus zu schließen, daß dieses Helium radioaktiven Ursprungs sein müsse. Denn es handelt sich ja bei den Moldaviten um glasartige Substanzen, und wir haben bei künstlichen Gläsern verschiedener Zusammensetzung festgestellt, daß sie die Neigung haben, aus

¹⁴⁾ Die Beschaffung der Tektite von genau bekanntem Fundort wurde uns durch die freundliche Vermittlung des Hrn. Ing. F. Hanuš in Prag ermöglicht, dem wir hierfür verbindlichst danken.

¹⁵⁾ Hätten wir uns mit dem Erhitzen begnügt, so wäre nicht nur die Gasmenge geringer erschienen, sondern man hätte das Überwiegen des Heliums auch darauf zurückführen können, daß von den eingeschlossenen Gasen das Helium leichter als das Neon nach außen gelangen konnte.

der atmosphärischen Luft Helium im Überschuß über Neon aufzunehmen¹⁶⁾. Das Überwiegen des Heliums in den Moldaviten kann daher auch auf einer selektiven Lösung atmosphärischen Heliums beruhen.

Um festzustellen, ob die Moldavite, wie andere Gläser, Helium gegenüber Neon bei der Aufnahme bevorzugen, haben wir folgende Versuche angestellt. Moldavit von Slávče wurde grob zerkleinert, bis die einzelnen Stücke durchschnittlich ein Volumen von 0.2 ccm hatten¹⁷⁾. Ein Teil dieses Materials wurde während 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur einer Atmosphäre von Helium, ein anderer unter sehr ähnlichen Bedingungen einer Atmosphäre von reinem (d. h. helium-freiem) Neon¹⁸⁾ ausgesetzt und dann die aufgenommenen Gase durch Erhitzen auf 480° ausgetrieben und gemessen. Wir haben uns durch einen eigenen Versuch überzeugt, daß bei dieser Temperatur der Moldavit Slávče weniger als 2×10^{-7} ccm seines originalen (Neon + Helium)-Gehalts abgibt, also eine so kleine Menge, daß sie hier die Ergebnisse nicht stören kann.

Tabelle 3.

Menge des Moldavits (Slávče) in g	Gasart	Druck des Gases in mm	Einwirkungsdauer in Stunden	Erhitzungsdauer in Minuten	Menge des abgegebenen Gases in ccm pro 1 g Moldavit	
						Mittelwert
4.3	He	610	21	5	7.5×10^{-5}	6.6×10^{-5}
4.2	„	610	21	60	5.8×10^{-5}	
6.0	Ne	549	24	60	6.4×10^{-6}	5.2×10^{-6}
2.5	„	549	24	60	4.0×10^{-6}	

Man erkennt aus Tabelle 3, daß unter ähnlichen Verhältnissen rund 10-mal so viel Helium von dem Moldavit aufgenommen worden ist als Neon.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß Tektite sich in Bezug auf die selektive Lösungsfähigkeit für Helium ganz ähnlich wie die früher von uns untersuchten künstlichen Gläser verhalten, und damit qualitativ gezeigt, daß der Helium-Überschuß, den wir festgestellt haben, nichts für einen radioaktiven Ursprung des Heliums besagt; die Frage war aber noch offen, ob auch quantitativ sich die Menge des gefundenen überschüssigen Heliums durch bloße Aufnahme aus der Atmosphäre erklären ließe, die ja nur einen Partialdruck des Heliums von 5×10^{-6} hat.

Um dies zu entscheiden, haben wir geprüft, wie groß der Überschuß des Heliums in künstlichen Gläsern ist, die längere Zeit an der Luft gelegen haben. Wir untersuchten verschiedene Sorten von Glas: Natronglas, Kaliglas, amerikanisches Pyrexglas und Quarzglas. Da alle diese Materialien aus einer Schmelze gekommen sind, sind wir sicher, hier nur gelöstes Helium

¹⁶⁾ Helium-Untersuchungen, III. Mittel., loc. cit.

¹⁷⁾ Eine Bestimmung der Oberfläche, deren Größe für die Gasaufnahme natürlich sehr wesentlich ist, kann wegen der tief modellierten und rauhen Oberfläche der Moldavite auf einfachem geometrischem Wege nicht einmal schätzungsweise erfolgen.

¹⁸⁾ Für die freundliche Überlassung des Heliums und Neons sprechen wir Hrn. Ober-Regierungsrat Dr. W. Meißner von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg unseren herzlichen Dank aus.

und kein Helium radioaktiven Ursprungs zu finden. Sämtliche Glassorten waren bereits mehrere Jahre — das Natronglas rund 30 Jahre — in unserem Besitz gewesen, hatten sich also mindestens seit dieser Zeit mit dem Helium aus der atmosphärischen Luft ins Gleichgewicht setzen können. Das Ergebnis unserer Analysen ist aus Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4.

Glasart	Behandlung	Menge in g	Ne+He in ccm pro Gramm Material	Ar in ccm pro Gramm Material	Ne+He in ccm pro Gramm, aus Argon berechnet	He-Überschuß in ccm pro Gramm Material
Natronglas	geschmolzen	2.643	2.7×10^{-6}	—	—	} 2.5×10^{-6}
	„	2.263	—	9.5×10^{-6}	2.2×10^{-7}	
Kaliglas	geschmolzen	2.192	2.3×10^{-6}	1.8×10^{-4}	4.2×10^{-7}	1.9×10^{-6}
Pyrexglas	aufgeschlossen	1.722	4.8×10^{-6}	—	—	} 4.2×10^{-6}
	„	1.422	—	2.6×10^{-4}	6.1×10^{-7}	
Quarzgut	geglüht	2.375	2.9×10^{-6}	9.2×10^{-5}	2.2×10^{-7}	2.7×10^{-5}

Wir ersehen daraus, daß alle untersuchten Glasarten Helium von der Größenordnung 10^{-6} ccm pro Gramm enthalten; die vorhandenen Unterschiede sind nicht in erster Linie vom Alter (d. h. der seit dem Verlassen der Schmelze verstrichenen Zeit) bedingt, sondern offensichtlich in höherem Maße von der chemischen Zusammensetzung. Zum Beispiel hat das siliciumreiche Pyrexglas, das erst seit wenigen Jahren hergestellt wird, wodurch sein maximales Alter begrenzt ist, bereits einen merklich höheren Helium-Gehalt als das mindestens 30 Jahre alte Natronglas; er beträgt nicht weniger als ein Viertel der Helium-Menge, die die Moldavite als „Überschuß“ besitzen. Da die chemische Zusammensetzung der Moldavite von der aller künstlichen Gläser verschieden ist, kann über den genauen Wert der bei ihnen zu erwartenden Helium-Anreicherung aus unseren Versuchen an künstlichen Gläsern nichts Sicheres geschlossen werden. Die Übereinstimmung im Helium-Gehalt zwischen Moldaviten und Gläsern ist aber in Anbetracht der Verschiedenheit sowohl der chemischen Zusammensetzung wie des Alters gut genug, um behaupten zu können, daß mindestens ein beträchtlicher Teil des Helium-Überschusses in Moldaviten ihrer glasigen Beschaffenheit und der darauf beruhenden selektiven Wirkung auf die Edelgase der Atmosphäre zu danken ist.

Selbstverständlich soll damit nicht geleugnet werden, daß das Helium zum Teil durch radioaktiven Zerfall innerhalb des Moldavits entstanden ist. Messungen über den Radium- und Thorium-Gehalt der Moldavite liegen noch nicht vor*), doch ist nicht daran zu zweifeln, daß sie diese Stoffe enthalten. Aber das aus ihrem Zerfall stammende Helium kann sich nicht

*) Anmerkung bei der Korrektur: Einer brieflichen Mitteilung von Dr. V. S. Dubey aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien entnehmen wir, daß inzwischen Messungen des Radium- und Thorium-Gehaltes an einigen Moldaviten ausgeführt worden sind. Es wurde ein Radium-Gehalt von etwa 1×10^{-12} und ein Thorium-Gehalt von etwa 1.5×10^{-5} g pro Gramm Moldavit festgestellt. Näheres wird darüber im Anzeiger der Wiener Akademie berichtet werden.

ansammeln, da die Masse der Moldavite nicht helium-dicht ist; denn unsere oben beschriebenen Versuche über die Aufnahmefähigkeit von Moldaviten für Helium beweisen natürlich gleichzeitig auch ihre Fähigkeit zur Helium-Abgabe. Die in geologischen Zeiten sich einstellende Konzentration des Heliums in Moldaviten ist daher wie bei künstlichen Gläsern mindestens zum Teil durch den Verteilungs-Koeffizienten zwischen Helium in der Atmosphäre und Helium in Moldaviten bestimmt, und der relativ hohe Helium-Gehalt aller künstlichen Gläser¹⁹⁾ zeigt evident, zu wie unsinnigen Resultaten man bei der Anwendung der Methode der geologischen Alters-Bestimmung auf glasartige Substanzen käme; während man bisher bei der Helium-Methode eine Fehlerquelle nur darin sah, daß infolge des Entweichens von Helium zu geringe Zahlen erhalten werden können — die Helium-Werte wurden ganz allgemein als Minimalwerte betrachtet —, würden hier infolge der Aufnahme von Helium aus der Atmosphäre viel zu hohe Alterswerte gefunden werden. Bei allen von uns untersuchten künstlichen Gläsern würden sich aus dem Helium-Gehalt, unter der wahrscheinlichen Annahme eines Radium-Gehaltes von 10^{-13} bis 10^{-12} g, Alterswerte von mehreren Millionen Jahren berechnen.

Wenn demnach auch keine Alters-Bestimmung nach der Helium-Methode bei den Tektiten möglich ist, wollen wir doch versuchen, auch von Billitoniten und Australiten Proben zu erhalten, da die Art der Aufnahme des Heliums durch Gläser so eigenartiger Zusammensetzung im Vergleich zu der künstlicher Gläser von Interesse ist.

Zusammenfassung.

Unter den Gasen, die Moldavite beim Erhitzen und beim Aufschließen abgeben, befinden sich auch Edelgase; unter diesen ist Helium stärker vertreten, als seinem Verhältnis zu Argon und Neon in der atmosphärischen Luft entspricht. Um dies feststellen zu können, haben wir eine Neubestimmung des Gehalts der Atmosphäre an den leichten Edelgasen vorgenommen und 2.19×10^{-5} ccm Neon + Helium pro 1 ccm Luft gefunden. Wenn das Verhältnis der Edelgase dasselbe wäre wie in atmosphärischer Luft, müßte sich daher die Menge des Neons + Heliums aus der Menge des Argons durch Multiplikation mit 2.35×10^{-3} ergeben. Drei Moldavite von verschiedenen Fundorten zeigen gegenüber diesem berechneten Wert einen Überschuß an Helium von durchschnittlich 1.6×10^{-5} ccm pro 1 g Material. Qualitativ läßt sich das Überwiegen des Heliums schon mit Sicherheit aus einer Betrachtung des Neon-Helium-Spektrums erkennen.

Ein Überschuß an Helium im Gas-Gehalt der Moldavite ist die notwendige Folge ihrer glasigen Beschaffenheit; denn wir haben festgestellt, daß Moldavite ebenso wie die früher von uns untersuchten künstlichen Gläser die Fähigkeit haben, Helium gegenüber Neon sehr stark anzureichern; unter einem Druck von etwas weniger als einer Atmosphäre lösen sie bei Zimmer-Temperatur in gleichen Zeiten rund 10-mal so viel Helium wie Neon. Trotz des sehr geringen Partialdrucks des Heliums in der atmosphärischen Luft kann dieser Effekt mindestens einen großen Teil des Helium-Gehalts der Moldavite erklären, da wir gefunden haben, daß künstliches Glas, dessen Helium-Überschuß nicht radioaktiven Ursprungs sein kann, sondern aus

¹⁹⁾ Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Konzentration des Heliums im Pyrexglas etwa 3-mal so groß ist wie in der Atmosphäre.

der atmosphärischen Luft stammen muß, pro 1 g Material bis zu 4.2×10^{-6} ccm Helium-Überschuß besitzt. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, daß die Größe des in Moldaviten gefundenen Helium-Überschusses wesentlich durch die Einstellung des Gleichgewichts in der Verteilung von Helium zwischen Atmosphäre und Moldavit mitbestimmt ist und nicht in einfacher Weise vom geologischen Alter abhängt.

Eine Alters-Bestimmung nach der Helium-Methode ist demnach bei Moldaviten und den anderen Arten von Tektiten, ja überhaupt bei sämtlichen glasartigen Naturprodukten, prinzipiell unmöglich.

Wir danken Hrn. Dr. H. Gehlen für freundliche Hilfe bei unseren Versuchen und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung des Untersuchungsmaterials und der Apparate.

125. Wilhelm Traube und Fritz Kuhbier: Über das aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd bei der Einwirkung von Ozon entstehende Sauerstoff-Anlagerungsprodukt.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Festes Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nimmt, wie vor einiger Zeit kurz mitgeteilt wurde¹⁾, in Berührung mit Ozon, indem es Sauerstoff aus diesem bindet, alsbald eine intensiv rote Färbung an; es gleicht also in seinem Verhalten zu Ozon ganz dem Kaliumhydroxyd. Hinsichtlich dieses letzteren, wie auch des Rubidium- und Caesiumhydroxyds war früher²⁾ festgestellt worden, daß die aus ihnen bei der Einwirkung des Ozons entstehenden gefärbten Sauerstoffverbindungen ihren Reaktionen nach als Anlagerungsprodukte von Sauerstoff-Molekülen an die Moleküle der Alkalihydroxyde aufgefaßt werden müssen. Diese Sauerstoffverbindungen der Alkalihydroxyde besitzen eine nur beschränkte Lebensdauer und gehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, unter Aufhellen ihrer Färbung, allmählich teils in Alkalitetroxyde, teils — unter Abspaltung von Sauerstoff — wieder in Alkalihydroxyde über.

Zum Unterschied hiervon ist die aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und Ozon sich bildende rote Sauerstoffverbindung überraschend beständig und bewahrt, sofern sie vor Feuchtigkeit geschützt wird, während vieler Wochen — wahrscheinlich unbegrenzt lange — nicht nur ihre Zusammensetzung und Färbung, sondern ist innerhalb gewisser Grenzen sogar temperatur-beständig. Auf 60° erhitzt, beginnt sie, ohne ihre Farbe einzubüßen, unter Volum-Vergrößerung zu erweichen, aber erst bei etwa 75° zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen, jedoch ohne Explosion, in Sauerstoff und wieder farbloses Tetramethyl-ammoniumhydroxyd. Die Zersetzungstemperatur ist einigermaßen abhängig vom Wasser-Gehalt der Präparate und liegt um so tiefer, je höher der letztere ist. Bei gewöhnlicher Temperatur gibt die rote Verbindung, die hinsichtlich der Intensität und Nuance ihrer Färbung am ehesten der Mennige vergleichbar ist,

¹⁾ B. 60, 442 [1927].

²⁾ B. 45, 2201 [1912], 49, 1670 [1916].